

SÉRIE A, N° 3387

N° D'ORDRE :

4259

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

NICOLE PLATZER née RIDEAU

1^{re} THÈSE. — QUELQUES PROPRIÉTÉS DES CHARBONS GRAPHITABLES
ET NON GRAPHITABLES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 Juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON	<i>Président.</i>
LAFITTE	} <i>Examineurs.</i>
BRUSSET	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960

SÉRIE A, N° 3387

N° D'ORDRE :

4259

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

NICOLE PLATZER née RIDEAU

1^{re} THÈSE. — QUELQUES PROPRIÉTÉS DES CHARBONS GRAPHITABLES
ET NON GRAPHITABLES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 Juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON	<i>Président.</i>
LAFFITTE.....	} <i>Examineurs.</i>
BRUSSET.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	EICHORN	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	DE CUGNAC		Biol. végétale (S.P.C.N.).
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale	M ^{me} GAUCHOIS	T	Chimie physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	THELLIER	T	Physique du Globe.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	GRIVET	T	Radioélectricité.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	PONCIN	T	Mécanique générale.
LAUCIER	T	Physiologie générale.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	QUELET	T	Chimie organique.
BAURABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
J. BOURCAUT	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
PLANTEFOL	T	Botanique.	JUNG	T	Pétrographie.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Phys. céleste.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
WYART	T	Minéralogie.	DESTOUCHES		Théories physiques.
TEISSIER	T	Zoologie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	HOCART	T	Minéralogie.
MONNIER	T	Physiol. générale.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
IVYETEAU	T	Paléontologie.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	GUINIER	T	Physique des solides.
COULOMB	T	Physique du Globe.	JOST	T	Physiologie comparée.
M ^{me} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	FORTET	T	Calcul des probabilités.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
P. DRACH	T	Zoologie.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
KASTLER	T	Physique.	MALAVARD	T	Aviation.
EPBRUSSI	T	Génétique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	NORMANT	T	Chimie organ.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	RUVAL	T	Botanique (E.N.S.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	DUGUÉ	T	Statistiques Math.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
SOLEILLET	T	Physique.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	KIRDMANN	T	Théories chimiques.
DANJON	T	Astronomie.	CHADEFAUD		Botanique.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	M ^{me} LE BRETON	T	Physiologie générale.
PETIT	T	Biologie maritime.	SALEM	T	Mathématiques générales.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	LELONG	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées.
			EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
			FRANÇON		Physique (S.P.C.N.).
			GLANCEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
			GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
			PISOT	T	Calcul des probabilités.

PROFESSEURS (suite)

E. ROCH	T	Géologie.	ROUAULT	T	Physique générale.
SCHATZMANN		Astrophysique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	BARCHIEWITZ		Chimie Physique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	BROSSEL		Physique atomique.
LENNUIER		Physique (M.G.P.).	RUSER		Biol. animale (P.C.B.).
RIZET		Génétique.	CAMUS		Biol. végétale (P.C.B.).
ROUTHIER		Géologie appliquée.	CASTAING		Physique générale.
M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.	CURIEN		Minéralogie et Cristallographie.
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	MOYSE		Physiologie végétale.
SOUCHAY		Chimie générale.	NOIROT		Évolution des êtres organisés.
AIGRAIN		Physique (P.C.B.).	PANNETIER		Chimie (P.C.B.).
BRUSSET		Chimie minérale.	POSSOMPÈS		Biol. animale (P.C.B.).
M. LÉVY		Physique théorique.	PULLMAN		Chimie théorique.
LENORMANT		Physiologie.	TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	TONNELAT		Biol. physico-chimique.
M ^{me} HUREL-PY		Biol. végétale (P.C.B.).	VILLE		Économétrie.
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
BRUN		Méc. expér. des fluides.	DODÉ		Chimie.
LEDERER	T	Chimie biologique.	FREYMAN		Physique (S.P.C.N.).
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.	GUINOCHET		Biol. végétale (Orsay)
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	ROLLET		Chimie (P.C.B.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	M ^{me} JOSIEN		Chimie (P.C.B.).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	CHEVALLEY	T	Géom. alg. et théor. des groupes.
J. E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).	DESNUELLE	T	Chimie biologique.
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).			
MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).			
OLMER	T	Énergétique générale.			

Secrétaire Général C. MONIER.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES PARENTS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR HACKSPILL
Membre de l'Institut.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale des Hautes Études sous la direction de M. le Professeur Hackspill à qui j'exprime mes sentiments de profonde reconnaissance pour l'intérêt avec lequel il a suivi et guidé mes recherches.

Ancienne élève de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, je suis heureuse d'adresser ici mes remerciements respectueux à M. le Directeur Chaudron et aux Maîtres auxquels je dois ma formation scientifique.

J'assure de ma profonde gratitude M. le Professeur Laffitte qui m'a autorisée à effectuer certains travaux dans son laboratoire.

Je remercie M. Parisot et les Ingénieurs de la Société Le Carbone Lorraine pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Je remercie également MM. Freundlich et Tatibouet ainsi que mes camarades de laboratoire des nombreux services qu'ils m'ont rendus.

QUELQUES PROPRIÉTÉS DES CARBONES GRAPHITABLES ET NON GRAPHITABLES (*)

Par NICOLE PLATZER-RIDEAU

INTRODUCTION

Le carbone existe à l'état naturel sous deux formes cristallines. Le diamant de structure cubique est métastable sous la pression atmosphérique. Dès 1847, Jacquelin (1) a observé que le diamant chauffé dans un arc se transforme en « coke ». Friedel et Ribaud (2) ont montré qu'en fait la transformation du diamant en graphite, forme cristalline stable du carbone, devient très rapide à partir de 1880°. Le graphite est hexagonal. La structure actuellement admise fut décrite pour la première fois par Bernal (3) en 1924, puis confirmée par Mauguin (4) et H. Ott (5). Dans les plans de plus forte densité les atomes de carbone sont régulièrement disposés aux sommets d'hexagones réguliers adjacents, la plus courte distance entre les centres de deux atomes de carbone ou côté de l'hexagone étant 1,415 Å. Ces plans sont superposés parallèlement les uns aux autres, distants de 3,35 Å. Chaque plan est décalé par rapport au précédent d'une translation égale à 1,415 Å parallèlement à un côté des hexagones. Pour la forme α le plan n° 3 est superposé au plan n° 1. Pour la forme β moins fréquente, mise en évidence par Laidler et Taylor (6) puis Lipson et Stokes (7), la transla-

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 6 juin 1958 devant la Commission d'examen.

(1) JACQUELIN, *Comptes rendus*, 1847, **24**, 1050.

(2) G. FRIEDEL et G. RIBAUD, *Comptes rendus*, 1924, **178**, 1126.

(3) J. D. BERNAL, *Proc. Roy. Soc.*, 1924, **406** [A], 749.

(4) C. MAUGUIN, *Bull. Soc. Franç. Min.*, 1926, **49**, 32.

(5) H. OTT, *Ann. Physik*, 1928, **85**, 81.

(6) D. S. LAIDLER et A. TAYLOR, *Nature*, 1940, **146**, 130.

(7) H. LIPSON et A. R. STOKES, *Nature*, 1942, **149**, 328.

tion est répétée deux fois et c'est le quatrième plan qui se superpose au premier.

En dehors des formes cristallines bien définies, il existe de nombreuses formes de carbone dites « amorphes » et présentant en fait tous les degrés intermédiaires entre l'absence totale d'organisation et une structure très voisine du graphite. Nous citerons les carbones végétaux, le carbone de sucre, les cokes, le carbone de cornue. Certains auteurs considèrent que tous ces carbones sont constitués de très petits cristaux de graphite dont l'extrême division entraîne des modifications importantes des propriétés physiques et chimiques. Nous citerons les travaux de Asahara ⁽⁸⁾ sur les spectres de Debye et Scherrer, Vaidyanathan ⁽⁹⁾ sur le magnétisme, U. Hofmann, E. Groll, W. Lemcke ⁽¹⁰⁾ sur la dureté et le pouvoir adsorbant, U. Hofmann et Lemcke ⁽¹¹⁾, ⁽¹²⁾ sur l'adsorption et l'activité catalytique, Werner Esch ⁽¹³⁾ sur la structure des carbones inactifs. D'autres auteurs, en particulier Nellensteyn ⁽¹⁴⁾ et Oswald ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁶⁾ pensent qu'il existe deux variétés de carbone amorphe : l'une obtenue à partir des composés aliphatiques a une structure dérivée de celle du diamant, l'autre obtenue à partir des composés aromatiques a une structure voisine de celle du graphite. Roth ⁽¹⁷⁾ par contre, en mesurant les chaleurs de combustion du graphite $\approx 7\,832$ c/g, du graphite $\approx 7\,856$ c/g et des carbones amorphes $8\,150$ c/g obtient des valeurs nettement différentes. De même Simon ⁽¹⁸⁾ note lors de l'oxydation par voie humide une nette différence de réactivité entre le graphite et le carbone amorphe. H. L. Riley ⁽¹⁹⁾ observe également une différence très nette entre les vitesses d'oxydation par l'oxygène.

En 1942, Biscoe et Warren ⁽²⁰⁾ ont établi, en analysant les diagrammes de Debye et Scherrer, que la structure des carbones dits « amorphes » était réellement différente de celle du graphite. Les atomes de carbone sont groupés suivant le schéma hexagonal dans des plans d'étendue plus ou moins limitée. Ces plans se disposent parallèlement les uns aux autres en nombre variable pour former de petits feuillets mais l'assemblage hexagonal d'un plan n'est pas orienté par rapport à ceux des plans voisins. Les diagrammes de rayons X présentent seule-

⁽⁸⁾ G. ASAHARA, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research*, 1923, **1**, 23.

⁽⁹⁾ VAIIDYANATHAN, *Indian J. Physics*, 1930, **5**, 559.

⁽¹⁰⁾ U. HOFMANN, E. GROLL et W. LEMCKE, *Z. Angew. Chem.*, 1931, **44**, 841.

⁽¹¹⁾ U. HOFMANN et W. LEMCKE, *Die Gasmasken*, 1933, **5**, 129.

⁽¹²⁾ U. HOFMANN et W. LEMCKE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1928, **208**, 194.

⁽¹³⁾ W. ESCH, *Kautschuk*, 1936, **14**, 30.

⁽¹⁴⁾ F. J. NELLENSTEYN, *Chem. Weekblad*, 1925, **22**, 291.

⁽¹⁵⁾ M. OSWALD, *Chimie et Industrie*, 1930, **24**, 280.

⁽¹⁶⁾ M. OSWALD, *Chimie et Industrie*, 1931, n° spécial, 251.

⁽¹⁷⁾ W. A. ROTH, *Z. Angew. Chem.*, 1928, **41**, 273.

⁽¹⁸⁾ J. SIMON, *Comptes rendus*, 1923, **177**, 122.

⁽¹⁹⁾ H. L. RILEY, *J. Inst. Fuel*, 1937, **10**, 149.

⁽²⁰⁾ J. BISCOE et B. E. WARREN, *J. Applied Physics*, 1942, **13**, 364.

ment les raies correspondant à un réseau bidimensionnel. Cette structure est dite turbostratique. Elle a été confirmée par Bacon ⁽²¹⁾.

En 1951, R. E. Franklin ⁽²²⁾ a introduit la distinction entre carbones non graphitables et carbones graphitables. Dans les premiers, les feuillets de structure turbostratique sont enchevêtrés irrégulièrement, les atomes périphériques échangeant de fortes liaisons chimiques qui empêchent la transformation en graphite à haute température. Dans les seconds les feuillets sont parallèles entre eux ; les atomes périphériques des différents plans ne sont pas liés entre eux. Par chauffage à haute température (supérieure à 1720°) ces carbones acquièrent une véritable structure graphitique tridimensionnelle. Le passage de la structure turbostratique à la structure graphitique est un phénomène discontinu.

Les carbones préparés à basse température, par exemple par décomposition ou pyrolyse d'un composé carboné ou par réaction chimique libérant du carbone, n'ont pas une structure graphitique. Ciusa ⁽²³⁾ a obtenu par décomposition thermique de l'hexaiodobenzène C_6I_6 une substance « analogue » au graphite mais de structure peu ordonnée. Gipson, Holohan et Riley ⁽²⁴⁾ font réagir le sodium sur l'hexachlorobenzène : le carbone formé est non graphitable. La première partie de notre travail est consacrée à l'étude de la préparation du carbone à basse température sous forte pression.

Avant la découverte des spectres de rayons X l'identification de la forme graphite du carbone avait été faite par une méthode chimique : la formation d'oxyde graphitique par action du réactif de Brodie ⁽²⁵⁾. Plus tard, Corriez ⁽²⁶⁾ étudiant diverses variétés noires du carbone a admis l'existence d'une gamme d'oxydes graphitiques correspondant aux structures des cristallites qui leur ont donné naissance. Maire ⁽²⁷⁾ a obtenu de l'oxyde graphitique avec les carbones non graphités à condition qu'ils soient graphitables. La formation d'oxyde graphitique est un des premiers exemples connus de réaction topochimique. On sait que le graphite donne lieu à d'autres réactions topochimiques en particulier formation de composés d'insertion avec les métaux alcalins, formation de sels acides avec les acides forts minéraux. Les carbones non graphités s'ils sont suffisamment organisés conservent une partie des propriétés géométriques du réseau du graphite. Dans la seconde partie de l'exposé nous étudierons dans quelle mesure les réactions topochi-

(21) BACON, *Acta Crist.*, 1954, **7**, 359.

(22) R. E. FRANKLIN, *Proc. Roy. Soc. London*, 1951, **209** [A], 196.

(23) R. CIUSA, *Gaz. Chim. Ital.*, 1922, **52** [11], 130.

(24) L. GIPSON, HOLOHAN et RILEY, *J. Chem. Soc.*, 1946, **1**, 456.

(25) B. C. BRODIE, *Phil. Trans.*, 1859, **149**, 249.

(26) P. CORRIEZ, *Thèse Paris*, 1937.

(27) J. MAIRE, *Comptes rendus*, 1951, **232**, 61.

miques du carbone sous la forme graphite peuvent être obtenues dans le cas des carbones non graphités. Un dernier chapitre est consacré à l'étude de l'application de ces réactions à la détermination de la structure de certaines formes de carbone : carbones préparés à basse température, carbone formé par décomposition du carbure de calcium, carbone obtenu par transformation du diamant.

PREMIÈRE PARTIE

FORMATION DU CARBONE A BASSE TEMPÉRATURE

CHAPITRE PREMIER

Production du carbone par réaction chimique.

La densité du carbone est d'autant plus forte que sa structure est plus proche de celle du graphite. Les carbones noirs ont la plus faible densité 1,5 à 1,8 ; celle des carbones graphitables est de l'ordre de 2. Le graphite naturel a une densité de 2,26. On peut espérer que l'action d'une forte pression favorise la formation du produit le plus dense.

Nous avons choisi pour préparer le carbone la réaction entre le chlorure de Julin ou hexachlorobenzène et le nickel réduit :



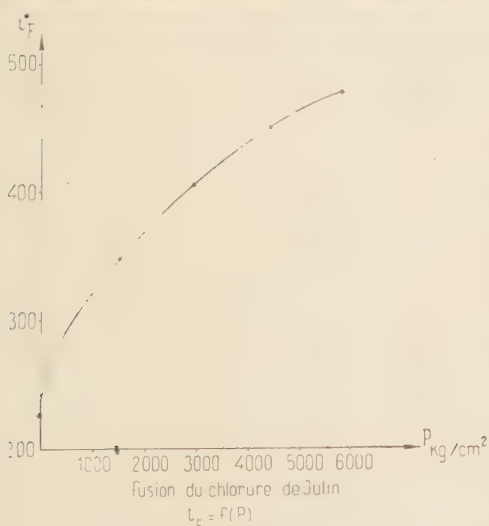
Cette réaction présente les avantages suivants : le chlorure de Julin possède un noyau aromatique avec six substituants identiques. L'halogène ne risque pas de former des ponts entre les anneaux benzéniques contrairement à ce qui se passe avec des atomes tels que O ou N. Le nickel peut être obtenu facilement sous des formes réduites actives : nickel de Raney, nickel de Sabatier. Sous pression atmosphérique lorsque l'on chauffe un mélange d'hexachlorobenzène et de nickel réduit, il se forme du carbone très divisé. Nous avons réalisé la réaction sous pression allant jusqu'à 7 000 kg cm², en utilisant une pastilleuse en acier.

Mode opératoire. — Le nickel Raney est préparé selon la méthode classique de Vavon. Il est conservé sous alcool. L'hexachlorobenzène peu soluble à froid dans l'alcool est ajouté à la suspension de nickel. On décante et le mélange pâteux aussi homogène que possible est

introduit dans la pastilleuse. L'alcool est éliminé lorsque l'on place la pastilleuse sous pression entre les plateaux d'une presse hydraulique. La pression est maintenue constante pendant la durée de l'expérience. A froid aucune réaction ne se produit ; il faut chauffer. Par exemple $P = 4\,350 \text{ kg/cm}^2$, $t = 150^\circ$. Après 24 heures on arrête le chauffage et, après refroidissement, la pastille compacte est démoulée et brisée. Le chlorure de Julin en excès est éliminé par sublimation sous vide à basse température. La sublimation doit être très lente sinon le carbone est entraîné par les vapeurs lourdes d'hexachlorobenzène. La poudre brune résiduelle contient outre le carbone formé, du chlorure de nickel et un excès de nickel n'ayant pas réagi, plus ou moins oxydé. Le nickel de Raney n'est jamais totalement exempt d'alumine et l'on retrouve cette impureté. Nous avons réalisé les diverses conditions expérimentales résumées dans le tableau I.

TABLEAU I

Numéros. . .	1	2	3	4	5	6	7	8
Températures $^\circ\text{C}$	100	150	150	300	400	400	500	400
Durée (heures)	24	24	64	24	expl.	24	expl.	24
P kg/cm^2	1 450	4 350	4 350	4 350	2 900	5 800	5 800	7 250



cette température t_F en fonction de la pression (fig. 1). Nous avons

La description de l'expérience donnée plus haut reste valable pour tous les cas sauf les nos 5 et 7. Dans ces deux cas, nous avons observé dès le début de l'expérience une explosion. C_6Cl_6 présente au moment de la fusion une forte augmentation de volume : les densités sont $d_{230} = 2,044$ et $d_{236} = 1,569$ avec $F = 227^\circ$. Les variations de pression modifient donc de façon très importante la température de fusion. Nous avons déterminé la courbe donnant

vérifié que l'explosion se produit chaque fois que la température atteint dès le début de l'expérience la valeur t_F correspondant à la pression utilisée. La réaction sous pression entre le nickel solide et le chlorure de Julin liquide est très vive. Après l'explosion, la pastilleuse contient une poudre brune peu agglomérée.

Purification du carbone. — La purification est difficile si l'on veut éviter de chauffer à température élevée le produit formé. Après attaque avec un acide concentré (acide chlorhydrique, nitrique ou encore eau régale) à ébullition pendant plusieurs heures puis lavages répétés à l'eau distillée le carbone contient encore 10 p. 100 de cendres, principalement du chlorure de nickel et de l'alumine. On n'améliore pas sensiblement la pureté du carbone en répétant cette même attaque une seconde fois.

Une fusion alcaline avec un mélange soude potasse, suivie de lavages avec des solutions de bases de plus en plus diluées puis finalement à l'eau distillée, élimine une quantité importante d'impuretés. Le taux de cendres est alors 2 p. 100. Mais ce procédé d'attaque trop brutal fait passer une partie notable du carbone à l'état colloïdal et altère sensiblement la structure du reste du carbone.

Pour obtenir une purification convenable sans détruire en partie le carbone, il faut traiter à 900° par un courant de chlore. Après une attaque de 4 heures le taux de cendres devient inférieur à 1 p. 100. On termine la purification en chauffant sous vide au rouge sombre. Cette méthode présente l'inconvénient d'un recuit du carbone à 900° .

Le rendement en carbone par rapport à l'hexachlorobenzène mis en jeu est très faible, de l'ordre de 1 à 5 p. 100. Lorsque la réaction se produit avec fusion de C_6Cl_6 et explosion, le rendement est nettement plus élevé 10 à 20 p. 100.

AUTRES EXPÉRIENCES. — 1^o Avec l'hexachlorobenzène. On remplace le nickel de Raney par du nickel de Sabatier. Ce nickel étant moins finement divisé, le rendement est très faible mais le carbone obtenu est purifié facilement par simple attaque acide.

2^o Avec l'hexachloroéthane. Nous avons également essayé de remplacer C_6Cl_6 aromatique par C_2Cl_6 aliphatique. C_2Cl_6 réagit même à froid avec le nickel de Raney. Il faut refroidir fortement le mélange avant de faire la pastille sous pression. La réaction réalisée sous pression à température inférieure à la température de fusion de C_2Cl_6 a fourni du carbone très divisé.

Les différents carbones préparés sous pression se présentent sous forme d'une poudre noire très ténue. Leur aspect rappelle beaucoup celui des carbones noirs actifs.

Spectres de rayons X. — Le graphite bien cristallisé donne suivant la méthode de Debye et Scherrer un cliché de diffraction de rayons X caractéristique composé de raies fines. La raie 00.2 permet de calculer la distance d entre les plans correspondants $d_{00,2} = 3,354 \text{ \AA}$. Cette distance varie en fonction des dimensions des cristallites. R. Franklin ⁽²⁸⁾ a montré pour les carbones partiellement graphités que la distance d est fonction de p proportion de plans non orientés.

On a :

$$d = 3,440 - 0,086 (1 - p^2)$$

$1 - p$ est le taux de graphitisation.

Pour les carbones non graphitiques $d_{00,2}$ est supérieure à 3,440 et par conséquent $1 - p = 0$.

Pour tous les carbones que nous avons préparés $d_{00,2}$ est supérieure à 3,440 même si ces carbones ont préalablement subi un traitement thermique à 2500°. Ils doivent donc être considérés comme non graphités et peu organisés.

Réaction de Brodie. — Le graphite oxydé par le chlorate de potassium dans l'acide nitrique fumant (réactif de Brodie) est transformé en oxyde graphitique jaune translucide. L'oxyde graphitique éclairé en lumière polarisée fait tourner le plan de polarisation et au microscope entre nicols croisés il apparaît sous forme de lamelles brillantes.

Les divers échantillons de carbone préparés à partir de l'hexachlorobenzène ont été soumis à l'action du réactif de Brodie à 60° pendant 24 heures puis observés au microscope polarisant. Pour obtenir une réaction complète dans le cas du graphite l'attaque doit être répétée plusieurs fois.

Pour les carbones préparés à basse température, une partie importante de l'échantillon est totalement brûlée en quelques heures. Après 24 heures le carbone non détruit présente une couleur jaune à l'extérieur des grains et brune à l'intérieur. Après une seconde attaque il devient totalement jaune mais observé entre nicols croisés il ne rétablit pas la lumière. Le produit jaune lavé puis séché est décomposé par action de la chaleur et donne une poudre noire sans déflagration nette contrairement à ce que l'on observe pour l'oxyde graphitique vrai. La proportion de carbone transformé et non brûlé est toujours faible ; elle est maxima pour les échantillons 4, 6 et surtout 8 préparés aux températures et pressions les plus élevées. Pour le n° 8 les plaquettes jaunes sont plus développées et la transformation en produit translucide n'est totale qu'après trois attaques. L'échantillon préparé en remplaçant le

(28) R. E. FRANKLIN, *Acta Crisl.*, 1951, 4, 253.

nickel Raney par du nickel de Sabatier forme des lamelles translucides plus étendues que les précédentes. Les échantillons 5 et 7 brûlent peu à peu sans devenir translucides. Une réaction trop rapide est donc défavorable à l'élaboration d'une structure ordonnée. De même le carbone formé à partir de l'hexachloroéthane est oxydé très rapidement sans résidu solide. L'absence de cycle dans le composé initial entraîne l'absence d'organisation de la structure.

Si le carbone a été purifié par chauffage à 900° dans un courant de chlore il est oxydé plus lentement par le réactif de Brodie. La proportion de lamelles jaunes insolubles est plus élevée et sur certaines d'entre elles on note l'apparition de points brillants en lumière polarisée entre nicols croisés. Un échantillon a été chauffé à $2\,100^{\circ}$ pendant 5 heures, un autre à $2\,500^{\circ}$ quelques minutes. Sur les plaquettes jaunes les plages qui font tourner le plan de polarisation de la lumière sont plus étendues. Les carbones provenant des expériences 5 et 7 avec l'hexachlorobenzène ou des expériences avec l'hexachloroéthane sont brûlés intégralement même après traitement thermique.

Les carbones graphitables mais non graphités, par exemple le carbone obtenu par pyrolyse du chlorure de polyvinyle à $1\,000^{\circ}$ peuvent être transformés en oxyde graphitique. Nous avons vérifié que cet oxyde graphitique fait tourner le plan de polarisation de la lumière. Par contre, si la pyrolyse du chlorure de polyvinyle est effectuée à 700° ou à 800° une partie du carbone brûle dans le réactif de Brodie et le résidu solide jaune n'agit pas sur la lumière polarisée. Si la pyrolyse est effectuée à 900° le carbone fournit une quantité importante d'oxyde graphitique dont la moitié environ fait tourner le plan de polarisation de la lumière. H. Brusset⁽²⁹⁾ en étudiant certaines propriétés physiques en particulier la conductivité électrique en fonction de la température à laquelle un carbone a été préparé avait déjà signalé une discontinuité à $1\,000^{\circ}$. L'apparition de l'anisotropie optique de l'acide graphitique est un nouvel exemple indiquant une prégraphitisation. Les carbones préparés à partir de l'hexachlorobenzène atteignent seulement partiellement ce stade d'évolution.

CHAPITRE II

Production du carbone par pyrolyse d'un composé carboné.

Pour préparer à basse température un carbone partiellement organisé nous venons de voir qu'il faut partir d'un composé aromatique. On retrouve ce fait en étudiant la pyrolyse sous atmosphère inerte des

(29) H. BRUSSET, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, D. 49.

hexaalcools. A partir de l'inosite cyclique, il se forme un carbone gris, tendre. Le carbone de la mannite ou de la dulcité linéaires est au contraire noir et très dur.

Spectres de rayons X. — Lorsque le carbone de l'inosite a été chauffé à 2 100° le spectre de rayons X présente des bandes larges mais peu diffuses à la place des raies 00.2 et 10.0, ce qui montre un début d'organisation : feuilletts grossièrement parallèles mais désorientés.

Le carbone de la mannite donne par contre un spectre correspondant à un noir complètement désorganisé.

Réaction de Brodie. — Le carbone de l'inosite brûle très rapidement dans le réactif de Brodie. Les quelques lamelles jaunes formées n'agissent pas sur le plan de polarisation de la lumière. Si on lui fait subir un traitement thermique à 2 100°, ce carbone devient plus résistant mais l'oxyde graphitique formé en plus grande quantité est toujours sans action sur la lumière polarisée.

L'attaque du carbone de la mannite est très difficile. Les grains à cassure conchoïdale brûlent peu à peu sans former de plaquettes jaunes translucides, l'attaque débutant à l'extérieur des grains. On observe un processus analogue pour le carbone de sucre non graphitable.

CONCLUSION

Les carbones préparés à basse température sont tous peu ordonnés. La présence d'un cycle aromatique dans le composé carboné qui est utilisé pour leur préparation ainsi que l'action d'une forte pression exercée au moment où se forme le carbone favorise une certaine organisation de la structure.

DEUXIÈME PARTIE

RÉACTIONS CHIMIQUES DES CARBONES NON GRAPHITÉS ET PARTIELLEMENT GRAPHITÉS

Les carbones non graphités (graphitables ou non) conservent par rapport au réseau du graphite la propriété suivante : le groupement des atomes de carbone suivant le schéma hexagonal dans des plans sensi-

blement parallèles. Les premiers seulement possèdent une deuxième propriété très importante : les plans faiblement liés entre eux sont susceptibles de s'écarter. Nous avons cherché si ces différents carbones peuvent donner lieu aux réactions topochimiques du graphite et dans quelle mesure réciproquement l'étude de ces réactions peut nous renseigner sur la structure d'un carbone. Nous avons utilisé pour cette étude les produits définis ci-dessous.

Carbones graphitables. — La pyrolyse à 1000° du chlorure de polyvinyle (R. Franklin ⁽³⁰⁾) produit un carbone graphitable mais non graphité. Des échantillons de ce produit ont été chauffés sous vide à des températures comprises entre 1000° et 2100° pendant 4 heures. Ils sont désignés par la notation C. Polyvinyle $t_p \dots^{\circ}$. Ceux pour lesquels t_p est supérieure à 1720° ont subi un début de graphitisation.

Nous avons aussi utilisé divers coques de pétrole. L'un d'eux préparé à 1200° a ensuite été chauffé à 1700° , 1950° et 2100° . Deux autres échantillons de provenance distincte avaient été partiellement graphités à 2200° et 2400° . Les taux de graphitisation déterminés selon la méthode de R. Franklin sont 0,10 et 0,44. Ils sont désignés par la notation Coke de pétrole $t_p \dots^{\circ}$.

Carbones non graphitables. — Le carbone obtenu par pyrolyse du saccharose en atmosphère inerte n'est pas graphitable. Des échantillons ont été chauffés à 1000° , 1600° et 2100° pendant 4 heures. Ils sont désignés par la notation C sucre $t_p \dots^{\circ}$. La pyrolyse du chlorure de polyvinylidène à 1000° fournit également un carbone non graphitable. Un échantillon a été chauffé 4 heures à 2100° ; ces produits ont pour notation C. Polyvinylidène $t_p \dots^{\circ}$.

CHAPITRE PREMIER

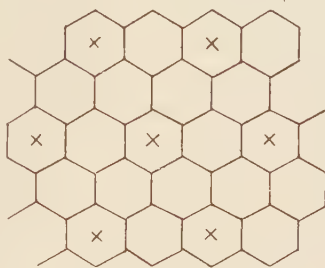
Réaction des carbones non graphités avec les métaux alcalins.

Le potassium, le rubidium et le césium forment avec les graphites naturels et artificiels des composés d'insertion de formule C_8M , $C_{24}M$ et $C_{36}M$. La structure cristalline des composés a été déterminée par

(³⁰) R. E. FRANKLIN, *Acta Crist.*, 1950, 3, 107.

Schleede et Wellmann ⁽³¹⁾ à partir des spectres de rayons X et par Hérold ⁽³²⁾ par voie chimique.

W. Rüdorff ⁽³³⁾ a confirmé la structure suivante : les atomes de métal écartent les plans 00.2 et prennent place régulièrement dans un plan intercalé entre les deux plans 00.2 voisins. La structure des plans 00.2 du graphite n'est pas modifiée. Dans C_8K par exemple chaque intervalle entre les plans 00.2 est occupé par des atomes de potassium qui se placent au-dessus d'un hexagone sur deux. La répartition est schématisée (fig. 2). Dans $C_{24}K$ on trouve des atomes de potassium dans un intervalle sur deux seulement.



ion ou molécule acide
x
métal alcalin

Fig. 2. — Composé d'insertion du graphite avec l'acide sulfurique ou avec les métaux alcalins.

A. Action du potassium sur les carbones non graphités. — Nous avons utilisé la méthode décrite par Hérold dans le cas du graphite : détermination d'une isobare du système graphite-potassium. Le tube laboratoire est indiqué sur la figure 3. Le métal, en excès, est amené par distillation au contact du carbone. On scelle sous vide en 2 puis en 3. Le tube est placé dans un ensemble de deux fours accolés, l'extrémité B dans le four n° 1 maintenu à température fixe t_1 , l'autre extré-

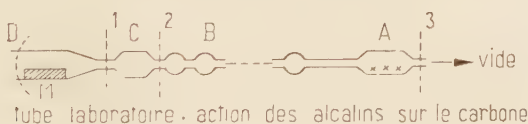


Fig. 3.

mité A dans le four n° 2 dont la température t_2 est réglable. t_2 est supérieure à t_1 . Selon le principe de la paroi froide, il s'établit dans le tube une pression égale à la tension de vapeur du métal à t_1 . A l'équilibre cette pression est égale à la tension de dissociation du composé carbone-potassium à t_2 . On détache en B la première ampoule où s'est rassemblé le métal libre puis le tube est replacé dans le four. Après chaque équilibre à température t_2 de plus en plus élevée on détache une ampoule contenant le métal libre que l'on dose par acidimétrie. On

⁽³¹⁾ A. SCHLEEDÉ et M. WELLMAN, *Z. Phys. Chem.*, 1932, **B 18**, 1.

⁽³²⁾ A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 1951, **232**, 838.

⁽³³⁾ W. RÜDORFF, *Z. Anorg. Chem.*, 1954, **277**, 156.

dose finalement le métal combiné au carbone et l'on détermine la courbe isobare $C/K = f(\Delta t)$ C/K étant le rapport du nombre d'atomes de carbone au nombre d'atomes de potassium et $\Delta t = t_2 - t_1$. Tous les carbones non graphités forment avec le potassium une bouillie argentée. Après élimination sous vide de l'excès de métal on obtient des produits diversement colorés suivant l'échantillon de carbone utilisé, contenant tous du potassium. Nous étudierons séparément les carbones graphitables et les carbones non graphitables.

Carbones graphitables. — Le carbone obtenu par pyrolyse du chlorure de polyvinyle à 1000° se présente sous forme de petits fragments gris compacts mais peu durs, de quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur et quelques millimètres carrés de surface. La vapeur de potassium ou le métal liquide provoquent un fort gonflement et l'éclatement des particules de carbone. Ce phénomène observé également pour le graphite est dû à l'écartement des plans 00.2. Il est plus accentué pour le carbone graphitable. Après élimination de l'excès de potassium on obtient une poudre marron brun, très inflammable à l'air. Le composé C_8K correspondant dans le cas du graphite est jaune mordoré. En chauffant davantage on observe un nouveau départ de potassium et l'on revient à la couleur grise initiale sans que l'on puisse identifier un second produit coloré analogue au composé $C_{24}K$ bleu acier du graphite. La figure 4 nous permet de comparer les courbes obtenues *a* pour le graphite, *b* pour le carbone graphitable. Les deux paliers A et C,

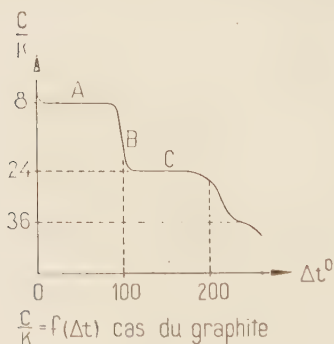


Fig. 4 a.

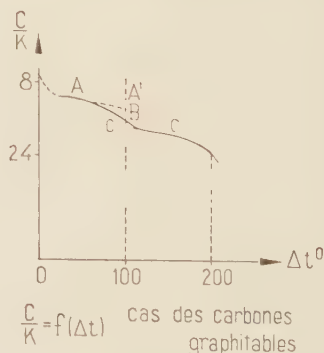


Fig. 4 b.

horizontaux sur la courbe *a*, relatifs respectivement aux composés définis C_8K et $C_{24}K$ sont inclinés sur la courbe *b* et plus courts. Le segment B quasi vertical sur la courbe *a* est très incliné sur la courbe *b*. Ces résultats peuvent être interprétés en admettant l'existence simultanée d'une insertion et d'une adsorption de potassium dans le carbone

non graphité. L'élimination continue du métal adsorbé entraîne l'inclinaison des paliers. Si l'on prolonge les paliers A et C jusqu'à leur intersection avec la droite d'abscisse 100° on délimite entre A' et C' un segment de droite correspondant en première approximation au départ du potassium inséré au moment où le composé le plus riche en métal n'étant plus stable, le deuxième composé se forme. On peut avoir une évaluation de l'importance du phénomène d'insertion en supposant arbitrairement qu'une fraction $x\text{C}$ de l'échantillon de carbone permet uniquement l'insertion, la fraction $(1-x)\text{C}$ permettant uniquement l'adsorption de N atomes de potassium. On a alors :

$$\text{en A'} \quad \left(\frac{\text{C}}{\text{K}}\right)_{\text{A'}} = \frac{\text{C}}{x\text{C} + \frac{8}{\text{N}}} \quad \text{en C'} \quad \left(\frac{\text{C}}{\text{K}}\right)_{\text{C'}} = \frac{\text{C}}{x\text{C} + \frac{24}{\text{N}}}$$

d'où l'on tire :

$$x = \frac{12 \left[\left(\frac{\text{C}}{\text{K}}\right)_{\text{C'}} - \left(\frac{\text{C}}{\text{K}}\right)_{\text{A'}} \right]}{\left(\frac{\text{C}}{\text{K}}\right)_{\text{A'}} \left(\frac{\text{C}}{\text{K}}\right)_{\text{C'}}}$$

Pour le carbone du chlorure de polyvinyle préparé à 1 000° on trouve :

$$\left(\frac{\text{C}}{\text{K}}\right)_{\text{A'}} = 12,5; \quad \left(\frac{\text{C}}{\text{K}}\right)_{\text{C'}} = 17,5 \quad \text{d'où} \quad x = 0,27.$$

Il est évident qu'en réalité les phénomènes sont plus complexes et en particulier le rapport C/K est statistique et dépend du nombre de plans parallèles.

La figure 5 a représente la courbe $\text{C/K} = f(\Delta t)$ pour le C. Polyvinyle 1 000°. L'échantillon de carbone utilisé a été obtenu en réunissant les produits de quatre opérations distinctes de pyrogénéation. Après broyage sommaire ce carbone a été purifié en le chauffant 5 heures à 1 000° dans un courant d'azote. Les valeurs de C/K sont reproductibles à mieux de 5 p. 100 près dans la région des deux paliers. Pour deux échantillons provenant d'opérations distinctes de pyrogénéation on observe un déplacement vertical de la courbe, les différences entre les valeurs de C/K prises au milieu des paliers pouvant atteindre 10 p. 100. Ceci correspond à des variations du pouvoir adsorbant des carbones.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE PRÉPARATION DU CARBONE. — Nous avons utilisé la réaction carbone potassium pour suivre l'évolution de la structure du carbone obtenu par pyrolyse du chlorure de polyvinyle à 1 000° lorsqu'on le soumet à des températures t_p comprises entre 1 000° et 2 100°. On observe qualitativement que la couleur du produit obtenu après élimination de l'excès de potassium en maintenant une différence de température $\Delta t = 50^\circ$ dépend de la température t_p (tableau II). La

couleur de plus en plus claire et vive se rapproche du jaune mordoré du composé C_xK des graphites artificiels. De plus pour les échantillons préparés à t_p au moins égale à 1800° on peut identifier par sa couleur bleu sombre le deuxième composé stable lorsque Δt est comprise entre 100° et 200° .

TABLEAU II

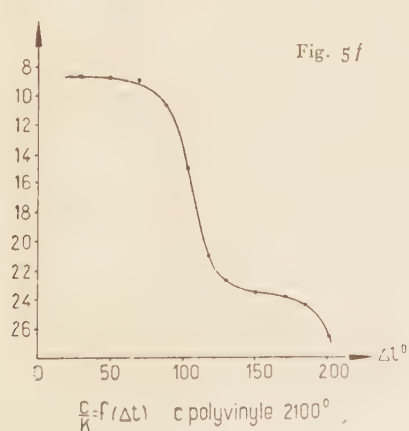
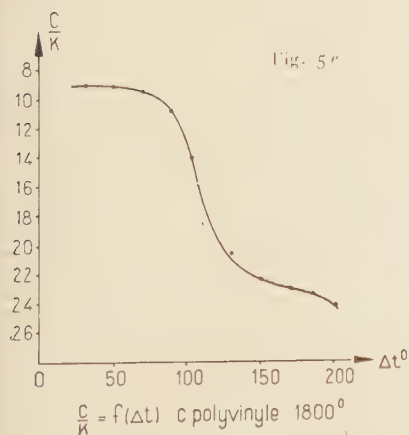
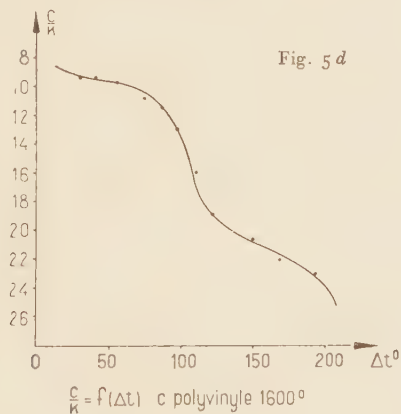
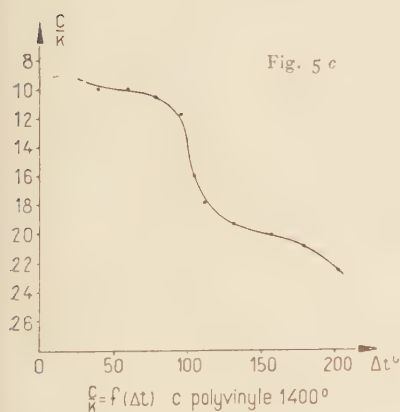
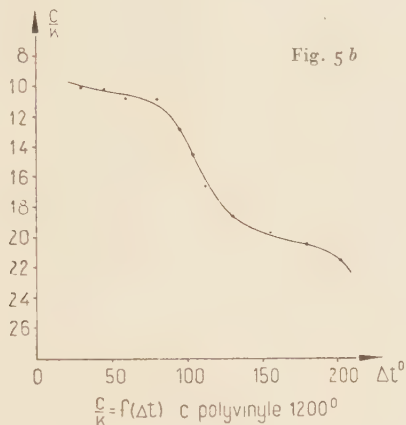
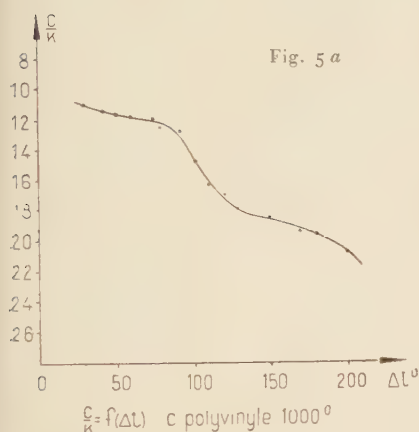
t_p°	1 000	1 200	1 400	1 600	1 800	2 100
	Marron brun	Marron roux	Marron roux	Roux	Rouge	Rouge-jaune

Les courbes $C/K = f(\Delta t)$ ont été tracées pour diverses températures t_p . Elles sont représentées sur la figure 5 *a* à *f*. Lorsque t_p a été de plus en plus élevée les courbes se modifient progressivement et se rapprochent de la courbe graphite-potassium. La reproductibilité des résultats expérimentaux s'améliore. Les valeurs de C/K pour les courbes *e* et *f* sont déterminées à 2 p. 100 près. L'adsorption diminue : les paliers sont de moins en moins inclinés. L'insertion augmente : l'écart entre les valeurs de C/K déterminées au milieu des paliers s'accroît. On a une mesure approximative des deux phénomènes en déterminant $(C/K)_A$ et $(C/K)_C$ et en calculant x (tableau III).

TABLEAU III

t_p°	1 000	1 200	1 400	1 600	1 800	2 100
C/K_A	12,5	11,3	10,4	10,0	9,6	8,8
C/K_C	17,5	17,8	18,4	18,8	20,4	23,0
x	0,27	0,38	0,43	0,56	0,66	0,84

INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE. — Tous les résultats précédents ont été établis pour des carbones de granulométrie moyenne (de l'ordre de 0,1 mm). Nous avons cherché si une granulométrie très fine avait une influence sur l'insertion et l'adsorption du potassium. Un coke de pétrole de dimensions comprises entre 0,04 et 0,05 mm, préparé à 1200° est très adsorbant. La courbe $C/K = f(\Delta t)$ a une forme très aplatie et la préci-



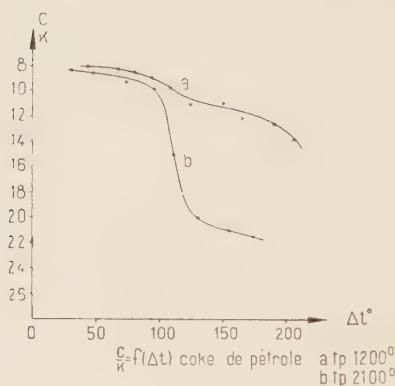


Fig. 6.

sion des mesures est médiocre. Par contre si l'on chauffe ce carbone à 2 100° pendant 4 heures, il devient beaucoup moins adsorbant et la courbe a alors la même forme que pour les carbones moins divisés. Les deux courbes sont représentées sur la figure 6. Pour les carbones très finement divisés et préparés à basse température, l'adsorption est prépondérante et masque en grande partie le phénomène d'insertion.

RELATIONS AVEC LES PHÉNOMÈNES DE GRAPHITATION ET PRÉGRAPHITATION.

— Par étude des spectres de rayons X, R. Franklin a montré que, dans un carbone chauffé à température de plus en plus élevée, on observe d'abord un développement des plans 00.2 ainsi que l'augmentation du nombre de plans constituant chaque feuillet turbostratique. Ceci se traduit pour les composés d'insertion par une augmentation continue du taux de potassium inséré. A partir de 1 720° se produit l'orientation des assemblages hexagonaux de chaque plan par rapport à ceux des plans voisins, le réseau devenant triplement périodique. Ce phénomène discontinu constitue la graphitisation proprement dite. Pour rechercher si l'on observe une semblable discontinuité dans la réaction carbone potassium, on peut tracer la courbe donnant en fonction de t_p la valeur du rapport C/K pour $\Delta t = 50^\circ$ (fig. 7). Elle est régulière et ne présente au voisinage de $t_p = 1\,720^\circ$ aucun point singulier. On a fait figurer sur la courbe outre les valeurs correspondant au carbone du chlorure de polyvinyle, deux valeurs relatives à des coques de pétrole partiellement graphitisés.

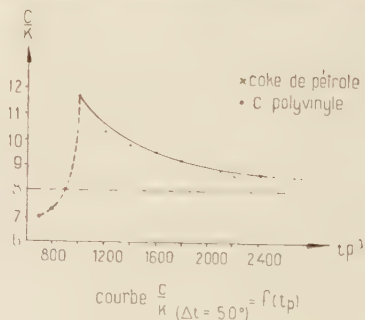


Fig. 7.

Coke de pétrole t_p 2 200° (taux de graphitisation 0,10) :

$$C/K_{\Delta t=50^\circ} = 8,7 \quad C/K_{\Delta t=150^\circ} = 25.$$

Coke de pétrole t_p 2 400° (taux de graphitisation 0,44).

$$C/K_{\Delta t=50^\circ} = 8,6 \quad C/K_{\Delta t=150^\circ} = 26.$$

Quantitativement on n'observe donc aucune discontinuité au début de la graphitisation. On a seulement une indication qualitative : la couleur bleu sombre du deuxième composé n'apparaît que pour les carbones ayant été préparés à 1800° au moins, c'est-à-dire partiellement graphités.

Par ailleurs, une prégraphitisation au voisinage de 1000° a été signalée à propos de diverses propriétés physiques ou chimiques. Pour mettre en évidence éventuellement ce phénomène nous avons préparé à partir du chlorure de polyvinyle des échantillons à des températures t_p inférieures à 1000° . Ces produits réagissent avec le potassium d'une manière semblable à ceux préparés à température plus élevée mais l'adsorption joue un rôle prépondérant. Les valeurs de C/K peu reproductibles se placent très en dehors de la courbe $C/K_{\Delta t=50^{\circ}} = f(t_p)$ (fig. 7). La structure est peu organisée.

En résumé les carbones non graphités mais graphitables forment avec le potassium des composés d'insertion et retiennent en outre du métal par adsorption. Cette réaction permet d'étudier la prégraphitisation puis l'évolution de la structure du carbone chauffé à température de plus en plus haute mais donne seulement une indication qualitative sur le début de la graphitisation.

Carbones non graphitables. — Le carbone de sucre préparé par décomposition thermique du saccharose pur à l'abri de l'air a été ensuite chauffé à 1000° plusieurs heures dans l'azote très pur. Il est constitué de petits grains noirs, brillants à cassure conchoïdale, très durs. Lorsque l'on distille du potassium sur ce carbone la vapeur ne semble produire aucun effet observable à l'œil. Le métal fondu mouille difficilement la surface des grains

et ne provoque aucun gonflement ni désagrégation des grains. Lorsque l'on élimine l'excès de potassium avec une différence de température $\Delta t = 30^{\circ}$ le carbone présente le même état macroscopique qu'avant l'expérience : même couleur noire brillante, même granulométrie. Mis en présence d'air le produit ne brûle pas. L'analyse montre cependant la présence de potassium dans le carbone. La courbe $C/K = f(\Delta t)$ est représentée sur la figure 8 a. Elle diffère totalement des courbes obtenues pour les carbones graphitables. Elle

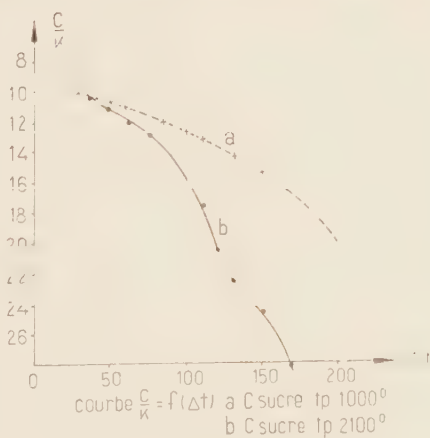


Fig. 8.

ne présente ni discontinuité au voisinage de $\Delta t = 100^\circ$, ni palier. Les valeurs de C/K sont reproductibles à 5 p. 100 près pour deux échantillons différents.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE PRÉPARATION DU CARBONE. — Un échantillon de ce carbone a été chauffé à $2\,100^\circ$ pendant 4 heures sans changer d'aspect. La vapeur de potassium provoque sur ce produit l'apparition d'une couleur bleue puis rouge vif mais il ne se produit aucun gonflement. Le métal liquide mouille toujours difficilement la surface. La courbe $C/K = f(\Delta t)$ tracée sur la figure 8 b présente un changement de direction peu prononcé au voisinage de $\Delta t = 100^\circ$ mais les paliers n'existent pas et on trouve seulement deux points d'inflexion. La teneur en potassium du produit rouge est plus faible que celle des composés analogues des carbones graphitables $C/K = 11,4$ au lieu de 8,8 pour $\Delta t = 50^\circ$. Il semble donc que la transformation du carbone soit très limitée.

Ces résultats laissent prévoir une importance considérable de l'état de surface. La vérification a été faite de la manière suivante : un échantillon préparé à $1\,000^\circ$ a été tamisé de manière à conserver deux fractions, A de granulométrie supérieure à 0,315 mm (refus du tamis 26 AFNOR), B de granulométrie inférieure à 0,040 mm (tamis 17 AFNOR). Ces deux fractions ont été chauffées simultanément à $2\,100^\circ$. La fraction A est ensuite divisée en deux parties, l'une A_1 conservée telle quelle, l'autre A_2 broyée et tamisée pour obtenir une granulométrie identique à celle de B. On fait agir le potassium sur les trois échantillons A_1 , A_2 et B puis l'excès de métal est éliminé en utilisant une différence de température $\Delta t = 60^\circ$. A_1 et B donnent des produits homogènes de couleur rouge un peu moins brillante pour B. A_2 au contraire donne un produit hétérogène brun avec des points brillants rouges. On peut conclure que la surface des grains est seule modifiée par action d'une température élevée et donne des produits colorés avec le potassium. L'intérieur des grains n'est pas modifié et on peut ainsi expliquer l'absence de paliers sur la courbe $C/K = f(\Delta t)$. Exposé à l'air le produit rouge devient bleu puis noir mais ne s'enflamme pas même pour une composition $C/K = 10,7$. Le métal paraît fortement engagé dans l'édifice structural du carbone et protégé contre l'action de l'air. L'augmentation de poids à l'air ou même en présence d'oxygène est très lente. Un échantillon de composition $C/K = 17$ et pesant 0,1136 g est laissé à l'air pendant 30 minutes. Son poids augmente de 1,6 mg au lieu de 4,4 mg pour former K_2O avec tout le potassium. En présence d'eau par contre on note un fort échauffement et un dégagement gazeux, mais nous n'avons jamais décelé la présence d'acétylène qui indiquerait la formation d'un carbure vrai.

Les mêmes observations ont pu être faites avec un autre carbone non

graphitable, le carbone obtenu par pyrolyse du chlorure de polyvinylidène. Ce carbone est lui aussi noir brillant et dur mais il a une densité apparente plus faible que le carbone de sucre. On a simplement noté une adsorption de potassium plus importante dans ce carbone beaucoup plus poreux que le carbone de sucre. Les courbes $C/K = f(\Delta t)$ sont représentées sur la figure 9 a (t_p 1 000°), b (t_p 2 100°).

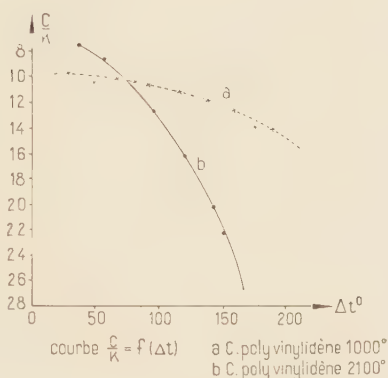


Fig. 9.

INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE. — Les valeurs de C/K varient notablement avec la granulométrie de l'échantillon. On a par exemple :

Granulométrie	23 (module AFNOR) 0,16 mm	17 (AFNOR) 0,04 mm
$C/K_{\Delta t=60^\circ}$ (t_p 1 000°) . .	11	10,2
» (t_p 2 100°) . .	12,2	10,7

Les carbones actifs sont généralement non graphitables. Le noir d'acétylène, extrêmement divisé, adsorbe très fortement le potassium. Il devient un peu moins adsorbant après avoir été chauffé à 2 100° mais la courbe $C/K = f(\Delta t)$ ne présente aucune discontinuité.

Les carbones non graphitables ne donnent pas de composés d'insertion avec le potassium. Ils retiennent fortement le métal probablement dissimulé dans les nombreuses lacunes des cristallites. A haute température les couches d'atomes situées à l'extérieur des grains subissent un réarrangement suivant la structure graphitique mais ce phénomène ne peut s'étendre à toute la masse du grain par suite des fortes liaisons échangées entre les atomes périphériques des différents feuillets.

B. Action du sodium sur les carbones non graphités. — Fredenhagen et Cadenbach⁽³⁴⁾, qui, les premiers, avaient décrit l'action des métaux alcalins sur le carbone indiquaient que le sodium ne réagit pas avec le graphite mais réagit avec le noir de fumée. Ce carbone n'est pas graphité. Nous avons constaté que le sodium mouille très difficilement les carbones graphitables. Il n'y a ni gonflement des particules ni changement de couleur ; il n'y a donc pas insertion. Le sodium est

(34) K. FREDENHAGEN et G. CADENBACH, *Z. Anorg. Chem.*, 1926, **158**, 249 ; *idem*, 1929, **178**, 353.

moins facile à distiller que le potassium et il faut utiliser une différence de température Δt assez élevée pour l'éliminer. Pour le coke de pétrole chauffé préalablement à $2\,100^\circ$ on trouve $C, Na = 6g$ pour $\Delta t = 92$. Cette faible quantité de sodium peut correspondre à une légère adsorption.

Les carbones non graphitables, carbone de sucre, carbone du chlorure de polyvinylidène ou noir de fumée adsorbent un peu plus de métal. Pour le carbone de sucre par exemple on trouve $C, Na = 50$ pour $\Delta t = 110^\circ$.

En résumé Na ne forme avec les carbones non graphités aucun composé d'insertion.

C. Action du césium sur les carbones non graphités. — Le césium réagit sur le graphite d'une manière identique à celle du potassium. Les plans sont un peu plus écartés et les composés sont stables dans un plus large intervalle de température. La limite de stabilité pour C_8Cs correspond pour $t_1 = 250^\circ$ à $\Delta t = 338^\circ$.

Le carbone du chlorure de polyvinyle, graphitable, forme des composés d'insertion avec un gonflement très important des particules de carbone. Ces composés brûlent à l'air beaucoup plus vivement que ceux obtenus avec le potassium. Les colorations sont identiques à celles observées avec le potassium. Les valeurs du rapport C, Cs pour $\Delta t = 90^\circ$ montrent une adsorption un peu plus forte.

t_p . . .	1 200°	1 600°	1 800°	2 100°
C/Cs. . .	8,65	8,55	8,2	7,8

Le carbone de sucre, non graphitable, est difficilement mouillé par le césium fondu. Il ne gonfle pas, il y a seulement adsorption de métal. A l'air on observe un échauffement lent mais pas de combustion vive. La surface des grains se colore en rouge dans la vapeur de césium si le carbone a été chauffé à $2\,100^\circ$. Il devient moins adsorbant. On a :

C sucre t_p . .	1 000°	$C/Cs_{\Delta t=90^\circ} =$	7,8
» t_p . .	2 100°	»	= 11,5

L'action du césium sur les carbones non graphités est tout à fait comparable à celle du potassium.

CONCLUSION

La formation de composés d'insertion avec les métaux alcalins, potassium, rubidium et césium ne se produit pas seulement pour le graphite bien cristallisé. Tous les carbones graphitables peuvent également former de tels composés à un degré variable suivant leur structure. Les carbones non graphitables ne donnent pas de composés d'insertion ; ils retiennent seulement le métal par adsorption.

CHAPITRE II

Composés d'insertion avec l'acide sulfurique.

Dès 1841, P. Schafhäült⁽³⁵⁾ signalait que le graphite traité à chaud par l'acide sulfurique additionné d'une petite quantité d'acide nitrique concentré gonflait et prenait une couleur bleu foncé. En 1859, Brodie faisait une observation analogue avec un graphite naturel de Ceylan. C'est à partir de 1930 que la structure de ce graphite bleu a été élucidée par U. Hofmann et ses collaborateurs. Nous citerons les travaux de U. Hofmann et A. Frenzel⁽³⁶⁾ ⁽³⁷⁾, H. Thiele⁽³⁸⁾ et enfin W. Rüdorff et U. Hofmann⁽³⁹⁾. Il se forme un composé topochimique dont la formule limite est $(C_2 + SO_4H^-) \cdot 2SO_4H_2$. C'est le sulfate acide de graphite. La structure hexagonale est conservée sans modification du paramètre a . Le gonflement se produit suivant l'axe c , les molécules et les ions acides s'intercalent entre les plans 00.2 et adoptent la disposition régulière schématisée sur la figure 2. Outre l'acide sulfurique les acides sélénique, nitrique et perchlorique peuvent donner des sels acides identiques.

La préparation des sels acides du graphite est très simple : on agite le graphite dans l'acide concentré en présence d'une petite quantité d'oxydant pendant 15 minutes. On filtre et lave à l'acide sulfurique concentré.

Traité dans ces conditions aucun carbone graphitable préparé à température inférieure à 1 720° c'est-à-dire non graphité ne présente de changement de couleur. On observe seulement un gonflement plus ou moins prononcé de la masse de carbone. Nous avons utilisé comme oxydants le bichromate de potassium, le bichromate d'argent, l'anhydride chromique, l'acide nitrique ou le permanganate de potassium. On n'arrive pas à obtenir un changement de coloration même en prolongeant la durée d'agitation à froid ou en chauffant plusieurs heures à 100°. Par contre les carbones partiellement graphités, traités à froid, perdent leur aspect brillant et prennent une teinte noire à reflets verts ou bleus très sombres ; en même temps il se produit un gonflement très important de la masse de carbone. L'échantillon le mieux graphité que nous avons pu utiliser (coke de pétrole de taux de graphitation 0,44) n'a tout de même pas pris une teinte bleue identique à celle du gra-

⁽³⁵⁾ P. SCHAFHÄULT, *J. Prakt. Chem.*, 1841, **24**, 155.

⁽³⁶⁾ U. HOFMANN et A. FRENZEL, *Ber.*, 1930, **63** [B], 1248.

⁽³⁷⁾ U. HOFMANN et A. FRENZEL, *Z. Elektrochem.*, 1934, **40**, 511.

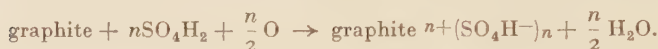
⁽³⁸⁾ H. THIELE, *Z. Anorg. u. allg. Chem.*, 1932, **206**, 407.

⁽³⁹⁾ W. RÜDORFF et U. HOFMANN, *Z. Anorg. u. allg. Chem.*, 1938, **238**, 1.

phite bleu. Des essais analogues ont été effectués pour les carbones non graphitables. Ceux-ci préparés à 1 000° ou 2 100° ne subissent ni gonflement ni changement de couleur.

L'analyse chimique des produits formés est difficile car les sels acides de graphite ne sont stables que dans l'acide fort concentré. Nous avons utilisé deux des méthodes décrites pour le graphite.

1° Le dosage de l'oxydant utilisé par la réaction :



Le bichromate de potassium est pesé avec précision puis après réaction on lave le composé formé à l'acide sulfurique concentré et on dose l'excès de bichromate de potassium. Dans le cas du composé $\text{C}_{24}^+(\text{SO}_4\text{H}^-)$, $2\text{SO}_4\text{H}_2$ pour 1 g de graphite on utilise 3,46 millivalences d'oxydant. Mais les carbones non graphités peuvent réduire une plus forte quantité d'oxydant par suite probablement d'une oxydation plus poussée d'une fraction peu organisée du carbone. L'indication obtenue par cette méthode est peu précise. Elle dépend en particulier de la concentration du réactif oxydant.

2° Le sulfate acide de graphite peut être réduit par le sulfate ferreux. On agite le graphite bleu remis en suspension dans l'acide sulfurique concentré en présence d'un poids connu de sulfate ferreux. On termine la réduction dans une solution aqueuse de sulfate ferreux de titre également connu. On dose ensuite l'excès du réducteur par une solution titrée de permanganate de potassium. Le nombre de valences du réducteur, calculé par différence, est égal au nombre d'ions SO_4H^- fixés sur le graphite. Le résultat est toujours un peu plus faible que celui déterminé par la première méthode. Pour 1 g de graphite on trouve par exemple 3,1 millivalences de réducteur soit $\text{C}_{26,8}^+\text{SO}_4\text{H}^-$. Cette méthode nous a donné pour les différents carbones non graphités des résultats reproductibles et indépendants des valeurs trouvées en dosant l'oxydant. Nous les avons utilisés pour calculer le rapport $\text{C}/\text{SO}_4\text{H}^-$.

Carbones graphitables et partiellement graphités. — Les résultats obtenus par les deux méthodes d'oxydation et de réduction sont groupés dans les tableaux IV et V. Ils sont tous calculés pour 1 g de carbone. L'échantillon est mis en suspension dans un volume fixe d'acide sulfurique concentré 23 ml. L'oxydation secondaire est plus importante si la concentration en bichromate de potassium est plus forte. La réduction est toujours effectuée en présence d'un net excès de sulfate ferreux ammoniacal. La concentration du réducteur n'influe pas sur le résultat. On a vérifié par une expérience témoin que les carbones à l'état pur n'oxydent pas le sulfate ferreux.

TABLEAU IV. — *Cokes de pétrole.*

t_p	$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ g	Millivalences oxydant	Millivalences réducteur	$\text{C}/\text{SO}_4\text{H}^-$
1 200°	0,500 0,290 0,180	10,2 2,8 2,6	2,14 1,98 2,15	39,9
1 800°	0,235 0,280	4,2 4,4	2,48 2,56	33,0
1 950°	0,280 0,289	4,8 4,6	2,66 2,72	31
2 100°	0,500 0,275	10,1 5,2	2,79 2,81	29,8
2 200°	0,235 0,285	4,4 4,4	2,75 2,80	30,1
2 400°	0,235 0,289	4,4 4,5	2,99 2,99	27,9

La quantité d'acide inséré est d'autant plus grande que le carbone a été préparé à température plus élevée. L'écart entre les déterminations relatives au réducteur est inférieur à 3 p. 100 pour les cokes partiellement graphités.

 TABLEAU V. — *Carbone du chlorure de polyvinyle.*

t_p	$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ g	Millivalences oxydant	Millivalences réducteur	$\text{C}/\text{SO}_4\text{H}^-$
1 000°	0,292 0,200	1,3 1,2	0,46 0,48	180
1 400°	0,180 0,240	1,7 1,8	1,32 1,52	55
1 600°	0,181 0,280	2,0 2,1	1,92 1,95	43
1 800°	0,190 0,289	4,3 4,5	2,61 2,50	32,5
2 100°	0,180 0,280	5,0 5,2	2,79 2,85	29,5

La valeur du rapport C/SO_4H^- diminue d'abord très rapidement quand la température de préparation t_p s'élève jusqu'à 1700° environ puis beaucoup plus lentement ensuite. L'insertion, très faible pour les carbones peu organisés, augmente rapidement durant l'évolution qui précède la graphitisation mais est ensuite peu influencée par le début de la graphitisation.

Carbones non graphitables. — L'oxydation est dans tous les cas très faible. La réduction donne des valeurs nulles aux erreurs d'expérience près. On peut conclure qu'il ne se produit aucun phénomène d'insertion dans le cas des carbones non graphitables. Les résultats donnés dans le tableau VI concernent le carbone de sucre. Ceux relatifs au carbone du chlorure de polyvinylidène sont identiques.

TABLEAU VI. — *Carbone de sucre.*

t_p	$Cr_2O_7K_2$ g	Millivalences oxydant	Millivalences réducteur	$\cdot SO_4H^-$ fixé
1 000°	0,180	0,15	0,0	0
	0,300	0,20	0,02	
2 100°	0,180	0,17	0,01	0
	0,300	0,36	0,0	

CONCLUSION

La réaction d'oxydation des carbones non graphités en présence d'acide sulfurique concentré permet de faire la distinction entre les carbones graphitables et les carbones non graphitables.

CHAPITRE III

Réactions d'oxydation par voie humide.

J. Simon⁽¹⁸⁾ a décrit une méthode permettant le dosage volumétrique du carbone contenu dans un composé organique en réalisant l'oxydation par le bichromate d'argent en présence d'acide sulfurique concentré. Le carbone est intégralement transformé en anhydride carbonique

dont on mesure le volume. Appliquant ensuite cette méthode au dosage du carbone pur, l'auteur constate que, dans des conditions expérimentales bien déterminées, le graphite seul est oxydé quantitativement. Le diamant n'est pas attaqué, divers carbones tels que le carbone de sucre, le charbon de cornue, le coke de pétrole sont peu attaqués. Nous remarquons que ces carbones sont aussi bien graphitables que non graphitables. Une méthode analogue a été utilisée plus tard par Blayden et Riley⁽⁴⁰⁾ qui remplacent l'acide sulfurique par l'acide phosphorique : l'oxydation du graphite est moins complète, la réaction est moins sélective. Nous avons repris l'étude de l'oxydation par voie humide du carbone pour essayer de déterminer le rôle du milieu oxydant d'une part, de l'état cristallin du carbone d'autre part.

A. Oxydation par l'acide chromique en solution aqueuse. — Nous avons tout d'abord étudié l'action de l'acide chromique en solution aqueuse. Un échantillon de carbone, pesé, de granulométrie connue (18-19 module AFNOR) est attaqué par une solution d'acide chromique de titre connu à 100° pendant 1 heure. Le carbone non solubilisé est

TABLEAU VII

Concentration CrO_3 .	10	20	40	60	80	100	120	140
C. végétal	100							
C. polyvinylidène .		10	28	47	53	68	84	96
C. sucre		8	18	30	40	51	60	72
C. cornue		4	10	14	22	33	45	63
C. polyvinyle 700° .		5	15	24	37	57	89	98
C. polyvinyle 1 000°.		4	11	20	31	48	85	96
C. polyvinyle 2 100°.		1	6	13	20	37	58	75
Graphite artificiel .			1	8	42	98		
Graphite naturel .					2	24	55	83

filtré, lavé et séché puis pesé. On peut ainsi, par différence, obtenir le pourcentage de carbone totalement oxydé. Le tableau VII indique pour chaque carbone ce pourcentage en fonction de la concentration en CrO_3 , exprimée en grammes pour 100 ml d'eau.

⁽⁴⁰⁾ H. E. BLAYDEN et H. L. RILEY, *J. Chem. Soc. Ind.*, 1935, 54, 159 T.

Les carbones actifs finement divisés sont totalement brûlés pour des concentrations très faibles en CrO_3 .

Tous les carbones non graphitables ainsi que les carbones graphitables préparés à basse température subissent un début d'oxydation même si le réactif est peu concentré. Ces produits sont par contre très difficiles à oxyder totalement.

Les carbones graphitables préparés à température suffisamment élevée (supérieure à $1\,400^\circ$) et surtout les graphites artificiels et naturels commencent à être attaqués seulement si le réactif est nettement plus concentré en oxydant que celui utilisé dans la réaction de Simon.

B. Oxydation par le réactif de Simon. — Cette réaction a d'abord été utilisée en respectant le mode opératoire décrit par Simon. L'échantillon de carbone (0,1 g environ) est mis en suspension dans 6 ml d'acide sulfurique concentré en présence de 2 g de bichromate d'argent (Ceci correspond à une concentration de 15 g d'anhydride chromique pour 100 ml). La température est élevée en 30 minutes à 100° puis maintenue 4 minutes à cette valeur. On lit le volume de gaz dégagé.

Les carbones finement divisés tels que les carbones végétaux actifs, le noir d'acétylène, bien que non graphités sont brûlés à peu près quantitativement : la concentration en oxydant semble le seul facteur important, le milieu réactionnel étant indifférent.

Les carbones non graphitables quelle que soit leur température de préparation ne donnent lieu à aucun dégagement gazeux.

Les carbones graphitables non graphités ne subissent aucune attaque s'ils ont été préparés entre $1\,200^\circ$ et $1\,800^\circ$ mais sont légèrement brûlés s'ils ont été préparés à basse température (700° à $1\,200^\circ$). On peut admettre qu'il s'agit alors de l'oxydation d'une fraction peu organisée du carbone, comparable à celle observée en milieu aqueux pour les faibles concentrations en oxydant.

Dans le cas des carbones partiellement graphités, il y a un dégagement gazeux d'autant plus important qu'ils ont été préparés à température plus élevée. La réaction reste cependant très limitée même pour un coke de pétrole de taux de graphitisation 0,44. Ces carbones ne sont pas attaqués en milieu aqueux pour une égale concentration en oxydant. Il s'agirait alors d'un mécanisme de réaction analogue à celui observé pour le graphite, la présence de l'acide sulfurique jouant un rôle primordial. Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau VIII.

Nous avons vu précédemment que l'acide sulfurique en présence d'une petite quantité d'oxydant donne avec le graphite un composé topochimique le sulfate acide de graphite. On constate au cours de la réaction de Simon que le dégagement gazeux commence seulement à partir de 60° à 70° environ suivant les échantillons et devient très important vers 80° - 90° . On peut penser que dans une première phase il se

TABLEAU VIII

C. polyvinyle t_p^o	700	1 000	1 200	1 400	1 600	1 700	1 800	1 950	2 100
C. gazéifié p. 100.	7	4	1,5	0	0	0	3,3	7,4	13,8

Coke de pétrole t_p^o	1 200	1 700	1 800	1 950	2 100	2 200	2 400
C. gazéifié p. 100	0	0	2	4,3	9,8	11	13

forme un sulfate acide de graphite qui est ensuite à plus haute température oxydé à l'état de gaz carbonique. L'écartement des plans 00.2 provoqué par l'insertion des molécules acides permettrait ainsi une attaque très rapide en fournissant à l'oxydant une très grande surface accessible. Pour vérifier cette hypothèse nous avons fait deux séries d'expériences. 1^o Nous avons préparé du graphite bleu en agitant le graphite à froid dans l'acide sulfurique en présence d'une très petite quantité de bichromate d'argent. Le graphite bleu a été filtré, lavé à l'acide sulfurique puis traité par le réactif de Simon. Il est attaqué et gazéifié exactement comme le graphite non traité. 2^o Une expérience normale avec le réactif de Simon a été interrompue juste avant le dégagement gazeux abondant à 80° environ. Le graphite filtré, lavé à l'acide sulfurique présente une couleur bleue très nette. On explique ainsi aisément que les carbones non graphitables qui ne forment pas de composés d'insertion ne soient pas non plus attaqués par le réactif de Simon. En ce qui concerne les carbones graphitables, nous avons montré qu'ils forment des composés non stœchiométriques qui manifestent un changement de couleur seulement s'ils sont partiellement graphités. La formation de ces composés ne permet cependant pas une oxydation très poussée par le réactif de Simon. Il faut un composé très riche en ions et molécules insérés. Une confirmation de cette hypothèse est donnée par l'étude des acides forts autres que l'acide sulfurique. Nous avons indiqué que Blayden et Riley ont obtenu en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide phosphorique une oxydation relativement lente et incomplète du graphite. En 2,30 h à 100° dans une solution contenant 20 g de bichromate de potassium pour 100 ml d'acide phosphorique ($d = 1,75$) 22,4 p. 100 du graphite naturel traité sont gazéifiés. Or Hofmann et Frenzel⁽³⁶⁾ ont montré que pour l'acide phosphorique la formation directe des composés d'insertion avec le graphite est difficile

et qu'en tous cas l'insertion se produit au maximum dans un intervalle sur deux entre les plans 00.2. L'accès des plans 00.2 au réactif oxydant est ainsi plus difficile que dans le cas de l'acide sulfurique ce qui explique la réaction lente et incomplète. L'acide sélénique au contraire forme directement avec le graphite des composés d'insertion identiques à ceux de l'acide sulfurique. Nous avons utilisé l'acide sélénique anhydre qui fond à 58°. La réaction de Simon a été faite en mettant le bichromate d'argent et le carbone dans l'acide fondu puis en chauffant le mélange à 100°. Le dégagement d'anhydride carbonique correspond exactement au carbone mis en jeu. Nous avons vérifié que l'attaque des carbones non graphités est aussi limitée qu'avec SO_4H_2 .

L'acide graphitique peut être également considéré comme un composé d'insertion du graphite, obtenu par voie humide. Hofmann et Frenzel estiment que lors de l'oxydation du graphite par le chlorate de potassium en présence d'acide sulfonitrique il se fait intermédiairement le sulfate acide de graphite. Nous avons fait une réaction de Simon en milieu sulfurique avec l'acide graphitique préparé à partir du graphite naturel. Le dégagement gazeux observé sur divers échantillons donne une teneur en carbone de 50 à 55 p. 100 par rapport au poids de l'échantillon ce qui correspond aux valeurs indiquées dans la littérature. On sait que les carbones graphitables même non graphités peuvent être transformés en acide graphitique. Nous avons utilisé en particulier l'acide graphitique formé à partir du carbone du chlorure de polyvinyle et nous avons constaté qu'il brûle dans le réactif de Simon. Le taux de carbone ainsi déterminé est de même ordre que dans le cas du graphite. Dans ce cas l'écartement des plans de carbone a été obtenu par formation de l'acide graphitique.

On peut encore mettre en évidence ces divers résultats en utilisant le réactif de Simon d'une manière un peu différente : le carbone est mis en présence du réactif et l'on porte immédiatement le mélange à 100°. On suit à température constante la vitesse du dégagement gazeux. Le volume gazeux ainsi déterminé présente toujours un déficit de 5 à 10 p. 100 par rapport au dégagement gazeux total prévu. Les courbes de la figure 10 (A) donnent en fonction du temps le volume d'anhydride carbonique dégagé par un même poids de carbone. Pour les courbes *a*, *b* et *c* on a utilisé l'acide sulfurique. Le graphite artificiel *b* est attaqué plus lentement que le graphite naturel *a*. La courbe *c* a été obtenue pour un graphite naturel préalablement transformé en graphite bleu : dans le matras servant à la réaction de Simon on agite pendant 15 minutes le graphite en présence d'acide sulfurique et du vingtième de la quantité d'oxydant correspondant au réactif de Simon. Sans isoler le graphite bleu ainsi formé on ajoute le complément d'oxydant et on porte à 100°. Le dégagement gazeux est nettement plus rapide que dans le cas du graphite non traité. Les courbes *d* et *e* (fig. 10 B) correspondent respectivement au graphite naturel le milieu réactionnel

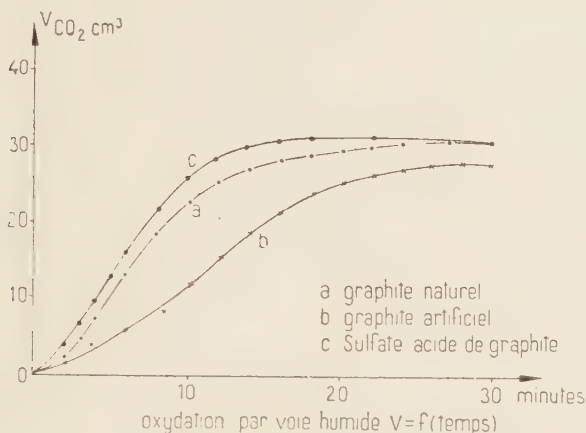


Fig. 10 a. — Oxydation en milieu sulfurique.

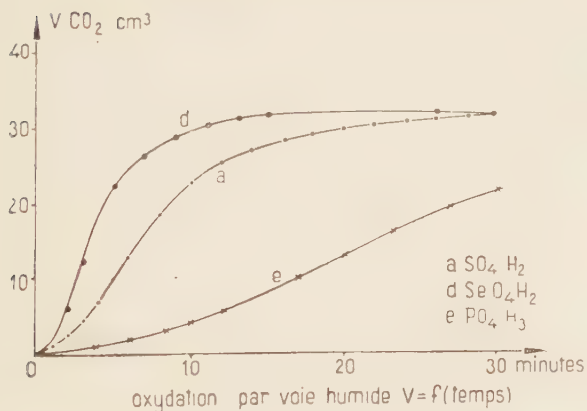


Fig. 10 b. — Oxydation du graphite naturel.

étant *d* l'acide sélénique et *e* l'acide phosphorique. Dans le cas de l'acide phosphorique on remplace $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ag}_2$ trop peu soluble par $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$. L'attaque la plus rapide est obtenue avec l'acide sélénique. C'est aussi dans le sélénate acide de graphite que l'écartement entre les plans oo.2 est le plus fort, $8,25 \text{ \AA}$ au lieu de $7,98 \text{ \AA}$ dans le sulfate.

CONCLUSION

L'oxydation sélective du graphite par le réactif de Simon fait intervenir la formation intermédiaire d'un sel acide de graphite. Les carbones non graphités ne sont pas attaqués sauf s'ils sont très divisés et

très peu organisés. A partir du début de la graphitisation les carbones donnent un dégagement gazeux d'autant plus important que le taux de graphitisation déterminé par les spectres de rayons X est plus fort mais le pourcentage de carbone gazéifié est faible.

Cette réaction ne permet pas de faire la distinction entre carbones graphitables et carbones non graphitables. Par contre elle permet de détecter le début de la graphitisation.

TROISIÈME PARTIE

APPLICATIONS DES RÉACTIONS TOPOCHIMIQUES A QUELQUES CAS PARTICULIERS

CHAPITRE PREMIER

Étude complémentaire des carbones préparés à basse température.

1° Carbone de l'hexachlorobenzène. — Ce produit est très finement divisé ce qui lui confère vis-à-vis du potassium un très grand pouvoir adsorbant. Après élimination de l'excès de métal la poudre est noire et très inflammable. Les résultats quantitatifs sont peu reproductibles. Pour $\Delta t = 50^\circ$ le rapport C/K a une valeur de l'ordre de 6.

La réaction de Simon ne fournit pas non plus de renseignements sur la structure. Le carbone est totalement et très rapidement brûlé par suite de la finesse des particules.

C'est la réaction de Brodie qui reste dans ce cas la plus intéressante car elle permet d'examiner les particules considérées isolément et non la poudre globale.

2° Carbone des hexaalcools. — Ces carbones n'ont plus la fine granulométrie des précédents. La réaction avec le potassium peut fournir des renseignements sur la structure. Le carbone de la maunite ne gonfle pas en présence du métal. Après élimination du métal en excès avec $\Delta t = 50^\circ$ il ne brûle pas à l'air. L'échantillon chauffé à 2100° présente comme le carbone de sucre des phénomènes de colora-

tion superficielle en présence de la vapeur de potassium. Ces produits ne brûlent pas à l'air. Les dosages ont fourni pour la valeur de C/K les résultats suivants :

$$\Delta t = 50^{\circ} \quad C/K = 19,5 \quad \Delta t = 150^{\circ} \quad C/K = 31,2$$

Le carbone de l'inosite est très facilement mouillé par le potassium mais on n'observe pratiquement pas de gonflement de la masse de carbone. Après élimination du métal avec une différence de température $\Delta t = 50^{\circ}$, le produit brun noir n'est pas réduit en poudre mais brûle à l'air. On trouve comme valeur du rapport $C/K = 10$. Le carbone de l'inosite a été chauffé à 2 100°. Il est toujours très facilement mouillé par le métal et est partiellement pulvérisé. Après élimination du potassium en excès le produit est rouge brun et les résultats quantitatifs sont :

$$\Delta t = 50^{\circ} \quad C/K = 15,2 \quad \Delta t = 150^{\circ} \quad C/K = 25,8.$$

La réaction de Simon donne beaucoup moins d'indications. Le dégagement gazeux est pratiquement nul avec le carbone de la mannite ; il est de 3 à 4 p. 100 pour le carbone de l'inosite préparé à basse température et inexistant pour le carbone de l'inosite recuit à 2 100°.

Ces résultats correspondent pour le carbone de la mannite à un produit nettement non graphitable, pour celui de l'inosite à un produit partiellement organisé mais n'atteignant pas encore le stade de pré-graphitisation.

CHAPITRE II

Décomposition du carbure de calcium.

Moissan ⁽⁴¹⁾ a observé aux hautes températures de son four électrique une transformation du carbure de calcium avec mise en liberté de carbone. Il l'a expliqué comme une simple dissociation. Certains auteurs, Erlwein, Warth et Beutner ⁽⁴²⁾ estimaient par contre qu'il se forme un sous-carbure. Botolfsen ⁽⁴³⁾ dans sa thèse faite sous la direction de M. le Professeur Hackspill a définitivement établi que le carbure de calcium chauffé sous vide se dissocie en ses éléments. A 1 050° la dissociation est lente ; cependant si l'on place un tube refroidi juste au-dessus du creuset contenant le carbure on recueille un peu de calcium. Le carbure noircit par formation de carbone libre.

⁽⁴¹⁾ H. MOISSAN, *Comptes rendus*, 1898, **126**, 302.

⁽⁴²⁾ ERLWEIN, WARTH et BEUTNER, *Z. Elektrochem.*, 1911, **17**, 177.

⁽⁴³⁾ E. BOTOLFSEN, *Ann. Chim.*, 1922 [9], **18**, 5.

Lorsque l'on chauffe à plus haute température, la dissociation s'accélère mais le calcium recueilli contient une très forte proportion de carbone. Nous avons vu que le carbone de faible granulométrie est très facilement entraîné par les vapeurs : dans la préparation des carbones à basse température, lorsque l'on veut éliminer l'excès de chlorure de Julin on doit chauffer très lentement sinon on retrouve le carbone dans l'hexachlorobenzène condensé sur le réfrigérant ; lorsque l'on prépare les composés d'insertion le carbone en poudre fine est très facilement entraîné par la vapeur de potassium et plus encore par celle de césium. Nous avons cherché à vérifier que lors de la distillation du calcium il se produit un phénomène analogue. Pour cela, il suffit de filtrer la vapeur de calcium. Nous avons utilisé dans ce but le graphite lui-même. Le carbure de calcium est placé dans un creuset en graphite dont le couvercle vissé a dans sa partie centrale une très faible épaisseur, 1 à 2 mm. Le chauffage est effectué sous vide dans un four à résistance de graphite système Nernst Tamman. Pour éviter une oxydation éventuelle du calcium par de l'air adsorbé par le graphite on a préalablement rempli d'argon le four porté à 2 100°. Après refroidissement, en présence d'argon, l'opération a été répétée. Au cours de la réaction si un dégazage se produit c'est un gaz inerte qui se trouve en contact avec le calcium. La disposition du four est schématisée sur la figure 11. L'aspiration par les pompes à vide se fait au bas du four. Nous avons placé le creuset de graphite dans un creuset en alumine

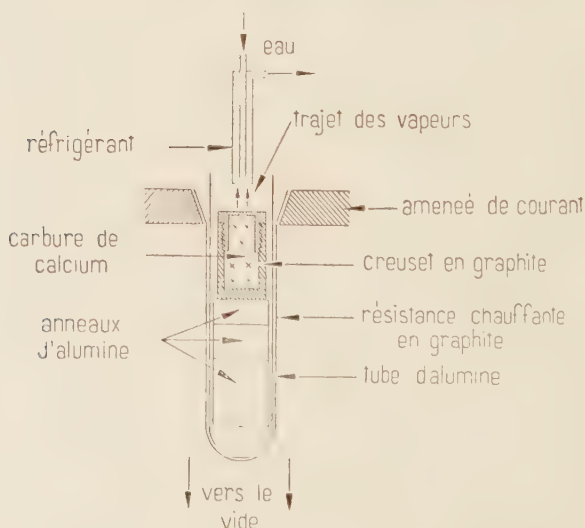


Fig. 11. — Schéma de l'intérieur du four utilisé pour la dissociation du carbure de calcium.

frittée étanche, un peu plus haut que la résistance chauffante en graphite. De cette façon le trajet des vapeurs se fait d'abord de bas en haut et elles rencontrent très rapidement le tube réfrigérant placé à 2 cm au-dessus du couvercle du creuset de graphite. L'échantillon de carbure de calcium grossièrement concassé est enfermé dans le creuset de graphite. On fait le vide puis on chauffe à 1600° environ pendant 4 heures. On fait rentrer de l'argon dans le four encore chaud et on laisse refroidir. On ouvre ensuite le four et on observe sur le réfrigérant le dépôt d'une couche de métal adhérent brillant. On évite tout contact avec l'air et on détache la pellicule de calcium en petits copeaux qui sont conservés sous argon. Un dosage de carbone dans ce calcium a fourni les résultats suivants :

Ca 320 mg C libre 2 mg.

L'attaque par l'eau libère seulement des traces d'acétylène. La précision des dosages est de 5 p. 100.

La vapeur de calcium peut donc traverser le graphite tandis que celui-ci joue le rôle d'un filtre vis-à-vis du carbone. On peut ainsi préparer du calcium assez pur par simple dissociation de son carbure.

Il faut ensuite déterminer la structure du carbone formé au cours de la dissociation du carbure à une température de 1600° environ. Le carbure resté dans le creuset est noir mais il n'est pas possible de séparer mécaniquement le carbone formé. Le contenu du creuset est attaqué par l'eau puis acidifié par l'acide nitrique. La chaux se dissout et on obtient un résidu gris contenant le carbone et les impuretés insolubles du carbure de calcium initial. Nous avons fait successivement une attaque à l'eau régale et une évaporation en présence d'acide fluorhydrique. Le produit obtenu 0,426 g (pour 8,5 g de carbure de calcium partiellement dissocié) contient alors 79,9 p. 100 de carbone, cette valeur ayant été déterminée par combustion dans l'oxygène. Nous n'avons pas voulu faire une attaque alcaline de crainte d'altérer la structure du carbone. Le carbure contient toujours un petit peu de carbone libre sous forme de graphite. Nous avons fait une attaque comparative sur du carbure non dissocié. 22,7 g de carbure ont laissé un résidu pesant 0,260 g et contenant 10,2 p. 100 de carbone. La teneur en carbone libre calculée par rapport au carbure est donc au maximum 0,12 p. 100, le carbone extrait du carbure partiellement décomposé est presque uniquement celui qui s'est formé au cours de la dissociation.

Trois réactions chimiques ont été effectuées :

1° *Formation d'acide graphitique.* — On obtient de l'acide graphitique jaune translucide qui fait tourner le plan de polarisation de la lumière.

2° *Réaction de Simon.* — 35,1 mg du résidu insoluble à 79,9 p. 100 de carbone ont donné un volume de 50,5 cm³ d'anhydride carbonique.

Le carbone gazeux représente ainsi 77,2 p. 100 du poids de l'échantillon. La réaction est presque quantitative.

3° *Réaction avec le potassium.* — Au moment de la distillation du métal on observe un net gonflement de l'échantillon. L'excès de potassium est ensuite éliminé avec une différence de température $\Delta t = 50^\circ$. Le produit a une couleur mordorée homogène un peu plus brune que dans le cas du graphite artificiel ou naturel. Le rapport C/K a été calculé en tenant compte du poids réel de carbone contenu dans l'échantillon utilisé. On trouve $C/K = 8,15$. Le carbone obtenu par décomposition du carbure de calcium sous vide a donc les réactions d'un véritable graphite. Il faut remarquer qu'il s'est pourtant formé au-dessous de la température de graphitisation $1\,720^\circ$.

CHAPITRE III

Transformation diamant-graphite.

Le diamant est la forme cubique du carbone, métastable dans les conditions normales de température et pression. Bridgman ⁽⁴⁴⁾ a montré que le domaine de stabilité du diamant devait être situé au-delà d'une pression $P = 30\,000\text{ kg/cm}^2$.

Le diamant chauffé sous vide ou dans une atmosphère inerte pour éviter la combustion noircit puis les pierres éclatent et finalement tout le diamant se transforme en graphite. Moissan ⁽⁴⁵⁾ ⁽⁴⁶⁾ a observé ces transformations en chauffant des diamants dans son four électrique. Il note qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser un arc très puissant.

Le noircissement est d'abord superficiel. Si l'on brûle dans une flamme la surface des pierres, on constate que le centre est resté blanc. La forme cristalline du carbone qui produit ce phénomène a fait l'objet de nombreuses recherches. Bela Langi et Imré Szarvasy ⁽⁴⁷⁾ ont trouvé dans les spectres de rayons X effectués sur des diamants chauffés pendant 7 heures à $1\,600^\circ$ et noircis, des raies correspondant au graphite. Si la température est seulement $1\,370^\circ$ il n'apparaît pas les raies du graphite. Par contre, Lebeau et Picon ⁽⁴⁸⁾ n'ont pas réussi à transfor-

⁽⁴⁴⁾ BRIDGMAN, J. *Chem. Phys.*, 1947, **15**, 92.

⁽⁴⁵⁾ H. MOISSAN, *Comptes rendus*, 1893, **116**, 458.

⁽⁴⁶⁾ H. MOISSAN, *Comptes Rendus*, 1893, **117**, 423.

⁽⁴⁷⁾ BELA LANGI, IMRE SZARVASY, *Math. u. naturw. ungar. Akad. Wiss.*, 1931, **48**, 237.

⁽⁴⁸⁾ P. LEBEAU et M. PICON, *Comptes rendus*, 1924, **179**, 1059.

mer ce carbone noir de surface formé à 1500° en acide graphitique par la réaction de Brodie. On obtient de l'acide graphitique seulement si le diamant a été chauffé à 1800° au moins.

Friedel et Ribaud ⁽²⁾ observant sur des diamants chauffés à 1880° un bouleversement des lignes noires dues à une certaine biréfringence (toujours présente mais en principe anormale pour un cristal cubique) avaient envisagé une transformation allotropique du diamant à cette température accompagnée d'un éclatement des pierres. Cette nouvelle forme se transforme alors très rapidement en graphite. Cette hypothèse n'a pas été confirmée et il semble que la transformation en graphite qui se produit très lentement au-dessous de 1880° se fasse à partir de cette température le long des arêtes vives du cristal et devienne extrêmement rapide dès que la température dépasse un peu cette valeur. Elle s'étend alors à toute la masse du cristal.

Le graphite obtenu par chauffage du diamant à 1900° se forme à température peu supérieure à la température de début de graphitisation des carbones graphitables. Corriez ⁽²⁶⁾ a obtenu à partir de ce graphite des spectres de rayons X identiques à ceux donnés par un graphite naturel. Il note seulement un léger élargissement des raies. Par contre, la résistivité ρ est nettement supérieure à celle du graphite naturel :

$$\rho = 0,170 \text{ au lieu de } 0,125 \text{ } \Omega \text{ cm.}$$

La susceptibilité magnétique est voisine de celle du carbone de sucre pour des échantillons de même granulométrie :

$$\begin{aligned} \chi &= -2,81 \cdot 10^{-6} \text{ pour le graphite du diamant} \\ \chi &= -2,80 \cdot 10^{-6} \text{ pour le carbone de sucre} \\ \chi &= -3,97 \cdot 10^{-6} \text{ pour du graphite naturel.} \end{aligned}$$

Nous avons réalisé plusieurs expériences à divers stades de la transformation.

1^o Noircissement superficiel. — Les diamants ont été maintenus 4 heures à 1700° sous vide. L'échantillon était composé d'une petite pierre et d'une plus grosse pesant respectivement 0,1 et 0,5 carat, de couleur gris blanchâtre, présentant en lumière polarisée une assez forte anisotropie. Sous l'influence de l'échauffement la grosse pierre a éclaté en plusieurs fragments qui sont devenus noirs ainsi que la petite pierre non fragmentée. Par chauffage à l'air les diamants reprennent leur aspect initial avec une perte de poids de 0,6 mg pour 15,7 mg. La formation de carbone noir reste donc bien dans ces conditions limitée à la surface des pierres.

Sur un deuxième échantillon on fait agir le potassium : on observe une coloration brune à reflets rouges et une pierre se brise en fragments plus petits. Après élimination de l'excès de potassium le tube est ouvert. Les pierres sont lavées à l'eau puis séchées ; le carbone noir

superficiel reste adhérent au diamant et ne peut être séparé mécaniquement. La combustion de ce carbone noir dans une flamme est cependant beaucoup plus facile que dans l'expérience précédente.

La réaction de Simon a été essayée également sur un échantillon de 38,4 mg mais on n'a observé aucun dégagement gazeux.

Les diamants noirs ont enfin été traités par le réactif de Brodie à 60°. La réaction a été répétée de nombreuses fois sans que l'on obtienne aucune transformation.

Ces résultats montrent que le carbone noir formé en très petite quantité à la surface des pierres, moins de 3,8 p. 100 du poids total, est fortement lié au réseau du diamant. Il réagit de manière quelque peu semblable au graphite uniquement avec le potassium.

2° Expérience réalisée au début de la transformation. — Une expérience a été faite juste à la température où la transformation devient rapide. Le four utilisé ne permet pas un repérage très précis de la température surtout pour une expérience de 15 minutes car le régime n'est pas atteint. La température a été évaluée à 1880°.

L'échantillon comportait plusieurs petites pierres de 0,1 à 0,2 carat chacune. Les pierres ont subi un fort gonflement et ont toutes éclaté sauf une dont le volume a cependant fortement augmenté. Une grande partie de l'échantillon est réduite en poudre d'un noir gris avec de petits fragments noirs brillants. La pierre non éclatée est cassée facilement en deux avec une spatule. Un fragment correspondant à la moitié présente un centre noir et brillant avec amorces de stries parallèles tandis que le tour montre un foisonnement de graphite.

Les fragments brillants chauffés à l'air redeviennent blanc grisâtre. La transformation est restée très superficielle.

La poudre a été utilisée pour les réactions chimiques. Avec le potassium on observe un très fort gonflement de l'échantillon qui prend une teinte marron brique. Le gonflement est plus important que pour un graphite naturel, la couleur est très proche de celle obtenue avec les carbones graphitables non graphités. Après élimination de l'excès de potassium le composé obtenu présente des points très brillants. Au cours du dosage on récupère des petits fragments de diamant qui n'ont pas été attaqués par le potassium. On trouve pour le rapport C/K la valeur 9,3 avec $\Delta t = 50^\circ$. La valeur de C a été calculée en déduisant le poids des diamants non attaqués par le potassium. Le composé marron brique donne par chauffage sous vide un composé bleu sombre.

La réaction de Simon a été effectuée sur la poudre de carbone après élimination des points brillants. Un échantillon de 0,0185 g a fourni 27 cm³ de gaz carbonique, ce qui représente 78 p. 100 du carbone contenu dans l'échantillon si celui-ci est pur. La microanalyse quantitative a fourni la valeur 99,7 p. 100 de carbone. Une partie du carbone reste donc dissimulée dans la réaction de Simon. La courbe donnant en fonc-

tion du temps le dégagement gazeux a été tracée et comparée à celle du graphite naturel (fig. 12). Le dégagement gazeux est beaucoup plus rapide pour le graphite provenant de la transformation du diamant. En 10 minutes le dégagement est terminé alors que pour le graphite naturel on a seulement 72 p. 100 du dégagement total.

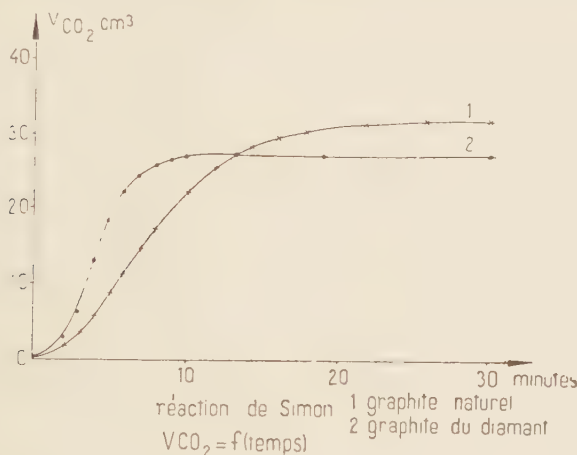


Fig. 12.

En outre, ce carbone forme facilement de l'acide graphitique.

En conclusion, au moment où se produit la transformation du diamant le graphite se forme à partir de l'extérieur des pierres. Le carbone formé est partiellement graphité.

3° Transformation à 2 100°. — Nous avons étudié l'influence d'un chauffage plus prolongé à une température plus élevée en réalisant une expérience de 5 heures à 2 100°. La totalité de l'échantillon est alors transformée en poudre gris noir ne présentant pas de points brillants.

Le taux de graphitisation de cet échantillon a été déterminé par la méthode de Franklin à partir des spectres de rayons X. La raie 00.2 donne les résultats suivants :

$$d_{00,2} = 3,373 \text{ \AA} \quad 1 - p = 0,55.$$

L'échantillon n'est donc encore que partiellement graphité. L'aspect des autres raies permet de le vérifier : la raie 10.0 est fine mais la raie 10.1 est encore à l'état de bande diffuse.

Le potassium donne un composé rouge sombre avec un gonflement plus modéré que dans le cas n° 2. Pour une différence de température $\Delta t = 50^\circ$ on trouve $C/K = 8,85$. Il n'y a pas de fragments de diamant résiduels. Le composé bleu se forme dès que Δt dépasse 100° et la valeur pour $\Delta t = 155^\circ$ est $C/K = 25$.

La combustion par voie humide suivant la méthode de Simon donne un volume gazeux de $34,6 \text{ cm}^3$ pour un échantillon de $23,2 \text{ mg}$ ce qui correspond à 80 p. 100 du carbone total.

Le brome forme avec le graphite des composés d'insertion très voisins de ceux obtenus avec le potassium. Hérold ⁽⁴⁹⁾ a effectué l'étude isobare du système graphite-brome. Le composé limite obtenu avec les graphites naturels contient 12,5 Br pour 100 C soit C_8Br , avec les graphites artificiels 10 Br pour 100 C soit C_{10}Br .

Pour le graphite du diamant il y a fixation de 6,7 atomes de brome pour 100 atomes de carbone soit sensiblement C_{15}Br ce qui conduirait à admettre un « taux de graphitisation » de $6,7/12,5$ soit 0,54. Ce résultat est très proche de celui fourni par les spectres de rayons X.

4° Transformation très rapide à 2500°. — Nous avons enfin vérifié la rapidité de la transformation en effectuant celle-ci dans un four à arc. La température supérieure à 2500° a été maintenue pendant 2,30 min seulement. La transformation était presque complète. Le graphite formé se présentait en poudre gris noir avec seulement quelques points brillants dus à de très petits fragments de diamant.

L'action du potassium a donné un composé bleu sombre puis un composé rouge assez sombre de formule $\text{C/K} = 8,75$.

CONCLUSION

Lorsque l'on chauffe des diamants sous vide on observe d'abord la formation d'une pellicule noire à la surface des pierres. Le carbone qui produit ce noircissement n'a plus la structure cubique du diamant, mais il ne possède certaines propriétés du graphite que si la température de chauffage a été assez élevée. A partir de 1885° la transformation du diamant s'étend rapidement à toute la masse des pierres. Le carbone formé, d'un noir gris ne possède pas la structure hexagonale parfaite d'un graphite naturel ; il est seulement partiellement graphité ainsi que le montrent les réactions topochimiques et les spectres de rayons X.

CONCLUSIONS

Les carbones que nous avons préparés à basse température (au plus 500°) possèdent une structure peu ordonnée. Nous avons cependant reconnu l'influence de deux facteurs favorables à une certaine organisation du carbone : 1° une pression de plusieurs tonnes par centimètre carré exercée au moment de la formation du carbone par réaction chimique ; 2° la présence dans la molécule organique dont on libère le carbone soit par réaction chimique, soit par pyrolyse, d'un cycle à six atomes de carbone.

(49) A. HÉROLD, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 999.

L'étude de la réaction de Brodie nous a permis de mettre en évidence dans l'évolution d'un carbone sous l'action de la chaleur une prégraphitisation qui est révélée par l'anisotropie optique de l'oxyde graphitique.

Cette première indication sur la structure d'un carbone mal cristallisé obtenue par étude d'une réaction topochimique du graphite nous a conduit à étendre au cas des carbones non graphités, les recherches relatives à d'autres réactions topochimiques.

Nous avons ainsi pu, par des méthodes chimiques faire la distinction entre les carbones graphitables et les carbones non graphitables. Les premiers donnent comme le graphite des composés d'insertion avec certains métaux alcalins, avec les ions SO_4H^- . La structure des produits formés est directement liée à celle du carbone initial. Lorsque la température t_p de préparation des échantillons s'élève on sait que l'étendue des plans 00.2 croît ainsi que le nombre de plans groupés parallèlement en feuillets. De même les composés d'insertion deviennent de plus en plus riches en ions ou atomes insérés. L'évolution se poursuit sans discontinuité au début de la graphitisation. Le rapport C/N du nombre d'atomes de carbone au nombre d'atomes ou d'ions insérés diminue d'abord très rapidement quand t_p croît puis de plus en plus lentement. L'arrangement ordonné des plans suivant l'axe c , phénomène caractéristique de la graphitisation semble jouer dans l'insertion un rôle secondaire. Le seul cas où ce facteur est prépondérant est celui de l'oxydation sélective du carbone hautement graphité par le réactif de Simon.

Les carbones non graphitables ne forment pas de composés d'insertion. Dans ces carbones, l'étendue des plans et le nombre de plans groupés parallèlement en feuillets sont plus faibles; les atomes périphériques des différents feuillets échangent de fortes liaisons chimiques. La structure est rigide et très lacunaire. Même un traitement thermique prolongé à haute température ne parvient pas à rompre ces liaisons. De même les atomes ou les ions qui s'insèrent dans le graphite en écartant les plans 00.2 ne peuvent ici pénétrer entre les plans. Dans le cas des métaux alcalins on observe une adsorption importante de métal probablement dans les lacunes. Avec l'acide sulfurique il n'y a aucune fixation d'ions.

Quelques applications de ces réactions ont été étudiées :

La dissociation du carbure de calcium donne naissance à un carbone bien graphité.

Lorsque l'on chauffe des diamants à haute température, la structure cristalline du diamant disparaît complètement et fait place à une structure graphitique moins parfaite toutefois que celle d'un graphite naturel.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Sur la formation des composés d'insertion.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4 juin 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

